PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT
vereinigt mit dem
JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11/12 — 15. August 1941 — 42. Jahrgang
Redaktionsschluß für Nr. 13/14 am 15. August 1941

INHALT:

Abhandlungen:
U. Dehlinger, Gleichgewicht und Keimbildung beim Schmelzen und Erstarren. S. 197.
E. Buchwald, Zur Metrik anomaler kristalloptischer Interferenzfarben. S. 203.
H. Raudenbusch, Messungen der Körnigkeit und des Auflösungsvermögens photographischer Schichten. S. 208.
N. Koyenuma, Zur Theorie der biologischen Strahlenwirkung II. S. 213.
W. Holzmüller, Röhrenregler für Gleichspannungsanlagen. S. 218.
A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min für Juni 1941. S. 219.
Besprechungen. S. 220.
Nachrichten. S. 220.

ABHANDLUNGEN

Gleichgewicht und Keimbildung beim Schmelzen und Erstarren

Von U. Dehlinger

(Aus dem II. physikalischen Institut der Technischen Hochschule und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart)

I. Das thermodynamische Gleichgewicht

Vor kurzem haben J. E. Lennard-Jones und A. F. Devonshire[1]) eine atomistisch-thermodynamische Theorie des Schmelzens aufgestellt; für Argon und ähnliche Fälle rein Van-der-Waalsscher Bindung konnten sie mit einem empirischen Ansatz für die Atomkräfte zu einer quantitativen und mit der Erfahrung weitgehend übereinstimmenden Auswertung gelangen. Sie gehen dabei von folgendem Modell aus: Ein Teil der Atome des Kristalls soll bei Annäherung an den Schmelzpunkt ihre normalen Gitterlagen verlassen und sich auf Zwischengitterplätze begeben. Für das flächenzentriert kubische Gitter, in dem jede normale Gitterlage zwölf Nachbarn hat, wird als Zwischengitterplatz eine Lage mit sechs Nachbarn angenommen. Nennt man Q den Bruchteil der auf Zwischengitterplätzen befindlichen Atome und umfasse das System N Atome, so wird der von dieser Fehlordnung herrührende Anteil der freien Energie zu

$$\left.\begin{aligned} F = {} & NWz(1-Q)Q \\ & + NKT[Q \ln Q + (1-Q)\ln(1-Q)] \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

angesetzt. Darin bedeutet das erste Glied die Fehlordnungsarbeit, und zwar ist W die Wechselwirkungsenergie zwischen je einem Atom auf einem Zwischengitterplatz und einem seiner Nachbaratome; z ist die Koordinationszahl der Zwischengitterplätze. Wäre W konstant, so würde sich aus F die Temperaturabhängigkeit der Fehlordnung Q im thermodynamischen Gleichgewicht genau so ergeben wie die des Übergangs regelmäßiger in regellose Atomverteilung

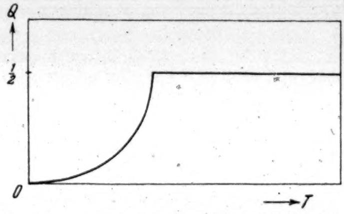

Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des Fehlordnungsgrads Q im einfachsten Fall.

nach der bekannten Rechnung von Bragg und Williams[2]); nach Fig. 1 würde eine „kritische Temperatur" bestehen, oberhalb welcher stets

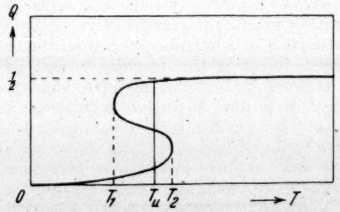

Fig. 2. Temperaturabhängigkeit von Q. Beim Schmelzpunkt T_u entsteht ein zweiphasiges Gleichgewicht.

$Q = 1/2$ gilt. In Wirklichkeit nimmt W mit zunehmendem Atomabstand ab, und da sich der letztere mit zunehmendem Q vergrößert, nimmt

1) Proc. Roy. Soc. London **170**, 464, 1939.

2) Vgl. U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen, § 8, Leipzig 1939.

W auch mit zunehmendem Q ab. Wie Lennard-Jones und Devonshire im einzelnen gezeigt haben, folgt daraus eine Temperaturabhängigkeit von Q, wie sie in Fig. 2 schematisch dargestellt wird. Bekanntlich[3]) bildet sich bei einer solchen Kurve ein richtiges zweiphasiges Gleichgewicht (sog. Gleichgewicht erster Ordnung) aus, das durch die Senkrechte in Fig. 2 angedeutet ist. Auch in diesem Fall ist in der Schmelze schon am Schmelzpunkt T_u nahezu $Q = 1/2$, und bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt Q nahezu konstant.

1. Gültigkeitsgrenzen des Modells von Lennard-Jones

Eine Untersuchung des atomistischen Baus der Schmelzen muß also Aufschluß darüber geben können, wie weit das Modell zutrifft. Nun haben die Röntgeninterferenzuntersuchungen an flüssigem Argon von A. Eisenstein und N. S. Gingrich[4]) ergeben, daß jedes Atom im Mittel 7 Nachbarn in einem Abstand hat, der merklich kleiner ist als der im flächenzentriert kubisch kristallisierten Argon, und weitere 5 Nachbarn in einem Abstand, der etwas größer ist als dieser. Nach dem Modell ist für $Q = 1/2$ zu erwarten, daß jedes Atom 3 Nachbarn in einem kleineren und weitere 6 in einem größeren Abstand als im Kristallgitter hat. Qualitativ wird also für Argon das Modell durch die Interferenzmessungen bestätigt, nicht aber quantitativ. Messungen von N. S. Gingrich, C. D. Thomas und F. H. Trimble[5]) an flüssigem K und Na haben ergeben, daß ein Atom etwa 9,5 Nachbarn[6]) in einem Abstand hat, der etwas größer als der normale Gitterabstand ist. Für diese Metalle stimmt das obengenannte Modell also auch nicht qualitativ.

Nun wird man bei kleinen Fehlordnungsgraden kaum eine andre Lage für die fehlgeordneten Atome annehmen können, als die dem Modell entsprechende; für das innenzentrierte Gitter von Na und K kommen als Zwischengitterplätze die Lagen mit den Basiskoordinaten $1/2$,0,0 usw. in Betracht. Bei höheren Werten von Q aber werden die in dem Modell angenommenen unbesetzten Gitterplätze nicht ohne weiteres bestehen bleiben, sondern es wird jetzt die allseitige und eine dichteste Packung anstrebende Anziehung der Atome ins Spiel treten und durch eine Gitterverzerrung die Lücken auszufüllen suchen. Es ist dabei zu beachten, daß diese Anziehung in dem Ansatz (1) für die Fehlordnungsarbeit weitgehend vernachlässigt ist. Sind die anziehenden Kräfte schwach im Vergleich mit den bei Kompression der Atome auftretenden Abstoßungskräften (die nach Lennard-Jones und Devonshire bei Argon fast ausschließlich die Größe W bestimmen), so werden bei zunehmender Fehlordnung die unbesetzten Gitterplätze bestehen bleiben und das spezifische Volumen wird zunehmen. Sind aber die anziehenden Kräfte stärker, so werden die Gitterlücken ausgefüllt und die Volumzunahme ist wesentlich geringer. Man wird erwarten, daß der erstere Fall näherungsweise bei den kondensierten Edelgasen verwirklicht ist, während bei Metallen mit ihrer viel stärkeren Gitterbindung die Ausfüllung der Lücken überwiegen wird.

Experimentell wird dieser Schluß durch die obengenannten Röntgeninterferenzmessungen bestätigt. Weiter beträgt die Zunahme des spezifischen Volumens beim Schmelzen, das ist aber gerade die Volumzunahme beim Übergang von sehr kleiner zu nahezu vollständiger Fehlordnung, bei Argon etwa 10 Proz., während sie bei Metallen zwischen 2,5 und 6,5 Proz. liegt [7]), also in der Tat wesentlich kleiner ist.

2. Diskussion eines abgeänderten Modells

Bei Metallen wird also für höhere Fehlordnungsgrade folgende modellmäßige Beschreibung des atomistischen Zustands besser zutreffen: Ein Bruchteil Q der Atome besitzt $z+1$ Nachbarn, die übrigen besitzen z Nachbarn, wobei z im allgemeinen gleich der normalen Koordinationszahl des Gitters ist. Die Fehlordnungsarbeit entsteht dann im wesentlichen dadurch, daß nebeneinander Stellen mit verschiedener lokaler Dichte liegen, zwischen welchen Spannungen bestehen. Die gesamte Fehlordnungsarbeit des Zustands ist proportional der Zahl NQ der fehlgeordneten Atome, außerdem proportional dem Bruchteil der ein fehlgeordnetes Atom umgebenden Stellen, die nicht fehlgeordnet sind, also der Größe $(1-Q)$; die gesamte Fehlordnungsarbeit P ist also zu setzen gleich

$$P = NCQ(1-Q) \qquad (2)$$

wobei die Größe C sich nur noch wenig mit Q ändert.

Besonders begründet werden muß, daß für $Q = 1/2$ der Differentialquotient des Ausdrucks (2), das ist die Fehlordnungsarbeit je Atom, gleich Null ist. Wir denken uns dazu eine Reihe von Gitterbezirken gleicher Größe nebeneinander, von welchen in regelloser Verteilung die Hälfte Fehlordnung trägt, die andre nicht.

3) Vgl. U. Dehlinger, l. c., § 3.
4) Phys. Rev. 57, 1054, 1940.
5) Phys. Rev. 53, 278 und 944, 1938.
6) Dieser Wert wurde für Na und für K aus den von den genannten Verfassern angegebenen Dichteverteilungskurven von Herrn Dr. Hendus ermittelt und mir freundlicherweise überlassen.
7) Siehe G. Borelius, Handbuch der Metallphysik, Bd. 1, S. 231, 1935.

Irgendein herausgegriffener Bezirk wird dann im Mittel ebenso viele fehlgeordnete wie nicht fehlgeordnete Nachbarbezirke haben. Ändern wir also in dem herausgegriffenen Bezirk die Fehlordnung, so wird dadurch die Gesamtzahl der Spannungen gegenüber vorher nicht verändert, also ist die differentielle Fehlordnungsarbeit gleich Null.

Infolge der regellosen Verteilung der fehlgeordneten Stellen ergibt die Fehlordnung den gleichen Beitrag zur Entropie wie in Gleichung (1). Insgesamt erhalten wir also den gleichen Ausdruck für die freie Energie, wie ihn das Modell von Lennard-Jones und Devonshire ergibt. Ein quantitativer Unterschied besteht darin, daß beim zweiten Modell, wie schon oben erwähnt, die Zunahme des Volumens und infolgedessen auch die Abnahme der Größe C in der Fehlordnungsarbeit mit steigendem Q kleiner sein wird als beim ersten Modell. Selbstverständlich stellen beide Modelle nur zwei geometrisch einfach erfaßbare Grenzfälle dar, zwischen denen der wirkliche Zustand liegen wird. Der Übergang vom ersten Modell zum zweiten wurde schon oben beschrieben; vom zweiten zum ersten kommt man dadurch, daß man für die z bzw. $z+1$ Nachbarn eines Atoms nicht genau gleiche Abstände annimmt. Wie schon oben erwähnt, trifft für Metalle bei nicht sehr kleinen Werten von Q das zweite Modell vermutlich besser zu.

Bei Metallen wird die Temperaturabhängigkeit der Umwandlung infolge der erwähnten besseren Konstanz von C sich mehr der in Fig. 1 gezeichneten Form nähern als bei Argon usw. Der in Fig. 2 abgegrenzte Temperaturbezirk $T_1 - T_2$ wird also bei Metallen sehr klein sein. Nun hat diese Ausdehnung eine wichtige Bedeutung für die Umwandlungskinetik des Schmelzens und Erstarrens, die schon F. C. Frank[8]) betont hat. Es ist nämlich unterhalb T_1 für $Q \approx 1/2$ der Differentialquotient $\frac{\partial F}{\partial Q} > 0$ und umgekehrt gilt $\frac{\partial F}{\partial Q} < 0$ für $Q \approx 0$ oberhalb T_2. Das heißt, unterhalb T_1 ist die Schmelze nicht nur nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Kristall, sondern sie ist auch in sich selbst thermodynamisch instabil. Dasselbe gilt oberhalb T_2 für den Kristall. Dagegen sind zwischen T_1 und T_2 Schmelze und Kristall in sich thermodynamisch stabil, um sie instabil zu machen, muß zunächst die S-Kurve Fig. 2 überschritten werden. Nach dem Obengesagten ist bei den Metallen dieses Temperaturgebiet sehr klein, es dürfte höchstens einige Grade umfassen. Wie F. C. Frank (l. c.) bemerkt, liegt wegen der Abnahme der Fehlordnungsarbeit mit zunehmendem Q T_2 stets näher bei T_u als T_1. Wie in Abschnitt II aus kinetischen Versuchen geschlossen wird, ist für Zinn der Abstand $T_u - T_1 = 4°$.

8) Proc. Roy. Soc. London **170**, 182, 1939.

II. Keimbildung

Seit G. Tammann weiß man, daß die Erstarrung einer unterkühlten Schmelze an einzelnen Punkten beginnt und daß die Bildung dieser „Keime" eine andere Temperaturabhängigkeit usw. besitzt, also ein wesentlich anderer Vorgang ist als ihr Weiterwachsen. Von sonstigen Keimbildungen, z. B. der Tröpfchenbildung in übersättigten Dämpfen[9]) und der – wesentlich davon verschiedenen – Kristallkeimbildung in übersättigten wäßrigen Lösungen[10]) unterscheidet sich die in Schmelzen von vornherein dadurch, daß kein Massentransport notwendig ist, also eine Beziehung zur Diffusion nicht in Frage kommt. Dagegen wird die Keimbildung in Schmelzen ähnlich sein der Keimbildung bei allotropen Umwandlungen, soweit diese keine Kettenreaktionen sind und soweit sie im Innern des Materials beginnen, was nach den bisherigen Erfahrungen vor allem bei den Umwandlungen regelmäßig-regellos in Mischkristallen der Fall ist[11]).

Beim Schmelzen eines überhitzten Kristalls findet erfahrungsgemäß keine Keimbildung im Innern statt; der Körper schmilzt nur von der Oberfläche her. Dieser Unterschied zwischen Schmelzen und Erstarren wird im folgenden von einer gemeinsamen Grundlage aus erklärt werden.

Da während der Umwandlungen der Zustand des Systems inhomogen ist, müssen wir die den Zustand kennzeichnende Größe Q als Funktion nicht nur der Temperatur T, sondern auch der räumlichen Koordination x, y, z sowie der Zeit t ansetzen. Wie bei der Behandlung der Keimbildung in Lösungen fragen wir zunächst nach den zeitlichen Änderungen von Q, die mit einer Abnahme der freien Energie entsprechend dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verbunden sind, also irreversibel verlaufen.

1. Die Differentialgleichung des irreversiblen Vorgangs

Die zeitliche Änderung von Q an einem bestimmten Punkt erfolgt dadurch, daß ein Atom unter dem Einfluß der Temperaturbewegung seine ursprüngliche mechanische Gleichgewichtslage verläßt und nach Überwindung einer Energieschwelle B in eine neue Lage gelangt.

9) Vgl. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig 1939.

10) U. Dehlinger und E. Wertz, Ann. d. Phys. **39**, 226, 1941.

11) Vgl. U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen, § 30–32.

Diese „Atomsprünge“ verlaufen in statistischer Verteilung in Richtung auf größeres wie auf kleineres Q. Die durch die Summierung dieser Sprünge im Mittel in der Zeiteinheit eintretende Änderung von Q geht nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik so, daß dabei die freie Energie abnimmt. Formelmäßig ergibt sich dies in folgender Weise: Die Zahl der Sprünge, bei welchen die Fehlordnung Q abnimmt, in der Zeiteinheit ist gleich

$$Q A e^{-\frac{B}{KT}}.$$

Darin ist A die „Sprungwahrscheinlichkeit a priori“[12]), B die für den Sprung nötige Schwellenenergie, je Atom gerechnet. Die Zahl der Sprünge, die Q vergrößern, muß dann sein

$$(1-Q) = A e^{-\frac{B+K}{KT}}.$$

Die zum Sprung nötige Schwellenenergie ist jetzt um K größer, wo $K = \frac{1}{N}\frac{\partial P}{\partial Q}$ die Fehlordnungsarbeit je Atom bedeutet. Die insgesamt eintretende Zunahme von Q ist also

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = A e^{-\frac{B}{KT}}\left[(1-Q)e^{-\frac{B}{KT}} - Q\right] = Q A e^{-\frac{B}{KT}}\left[e^{-\frac{K+\ln\frac{Q}{1-Q}\cdot KT}{KT}} - 1\right] \tag{3}$$

Nach der Definition von K ist entsprechend Gleichung (1) der im Exponenten der Klammer stehende Ausdruck nichts anderes als

$$\frac{1}{NKT}\frac{\partial F}{\partial Q} = \frac{1}{KT}\frac{\partial f}{\partial Q},$$

wo f die lokale freie Energie je Atom ist. Diese Größe wird Null für die Gleichgewichtszustände, ist also klein in deren Nähe. Wir können dann näherungsweise schreiben

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -Q A e^{-\frac{B}{KT}} \cdot \frac{1}{KT}\frac{\partial f}{\partial Q}. \tag{4}$$

Der Ausdruck zeigt unmittelbar, daß die Änderung von Q in Richtung auf abnehmendes F hin geht.

Bei inhomogenen Zuständen ist noch eine wesentliche Korrektur anzubringen. Hier wird die Fehlordnungsarbeit und damit auch die freie Energie eines Atoms dadurch abgeändert werden, daß in den umgebenden Bezirken eine andre Fehlordnung Q herrscht. Anschaulich kann man dies durch die Vorstellung beschreiben, daß zwischen den Bezirken mit verschiedener Fehlordnung Spannungen herrschen. Diese wirken für sich genommen in Richtung auf einen Ausgleich der räumlichen Verteilung von Q. Ein von ihnen herrührender Ausdruck muß daher der Größe $\frac{\partial f}{\partial Q}$ in Gleichung (4) zugefügt werden.

Nehmen wir zunächst an, die Verteilung von Q sei linear in x, y, z; dann ist ein herausgegriffener Bezirk von ebenso vielen Bezirken mit größerer wie mit kleinerer Fehlordnung umgeben. Die auf ihn wirkenden Spannungen heben sich daher auf und vermögen keine Änderung von Q herbeizuführen. Wir müssen daher den Beitrag, der infolge der Spannungen zu $-\frac{\partial f}{\partial Q}$ zu addieren ist, proportional den Abweichungen von der linearen Verteilung der Größe Q setzen. Außerdem werden die Spannungen wie die Fehlordnungsarbeit von Q selbst abhängen; und zwar werden sie im flüssigen Zustand Null, im festen am größten sein. Wir können also insgesamt setzen

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -Q A e^{-\frac{B}{KT}} \frac{1}{KT}\left[\frac{\partial f}{\partial Q} - S(1-2Q)\Delta Q\right] \tag{5}$$

wo

$$\Delta Q = \operatorname{div}\operatorname{grad} Q = \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2}.$$

Um die Bedeutung der Größe S zu erkennen, bilden wir durch Integration über das Volumen V eines abgegrenzten Bereichs den Mittelwert des von der Spannung herrührenden Ausdrucks in Gleichung (5). Wir erhalten durch Anwendung des Gaußschen Satzes

$$\frac{1}{V}\int S(1-2Q)\Delta Q\,dv = \frac{1}{V}\oint S(1-2Q)\operatorname{grad} Q\,dv.$$

Die Größe $S(1-2Q)\operatorname{grad}Q$ ist also nichts anderes als die freie Oberflächenenergie einer Fläche, an der ein Gradient von Q besteht, genommen je fehlgeordnetes Atom. Ein Keim mit vollkommen scharf abgesetzter Oberfläche, d. h. $\operatorname{grad}Q = \infty$, kann sich thermodynamisch offensichtlich nur bilden, wenn S unendlich klein ist, wie es etwa bei kondensierten Keimen in Gasen angenommen werden kann. Bei Keimbildung innerhalb von festen und flüssigen Stoffen wird dagegen die Spannungskonstante S nicht unendlich klein sein; daher wird man hier von scharf abgegrenzten Keimen und von einer an einzelnen bestimmten Oberflächen lokalisierten Oberflächenenergie nur mit großem Vorbehalt sprechen können und statt dessen besser mit der durch unsern Ansatz (5) definierten kontinuierlich verteilten Spannung rechnen.

An Flächen, senkrecht zu welchen $\operatorname{grad}Q$ so groß geworden ist, daß die Einzelsprünge der

12) Eine Abschätzung der Größe von A bei U. Dehlinger und A. Kochendörfer, Zeitschr. f. Phys. **116**, 576, 1940.

Atome unmittelbar zwischen zwei Stellen mit verschiedenen Werten von Q verlaufen, überlagert sich über die durch Gleichung (5) dargestellte Umwandlung ein Austausch der Atome durch die Fläche hindurch. Dabei ist wie bei jeder Reaktion zwischen zwei Phasen die je Zeit- und Flächeneinheit übergehende Menge m durch folgenden Ausdruck bestimmt

$$m = -A e^{-\frac{B}{KT}} [f(Q_1) - f(Q_2)] \qquad (6)$$

wobei in f noch die Oberflächenenergie zu berücksichtigen ist. Solange man über den Wert der Spannungskonstanten S im einzelnen noch nichts weiß, kann nicht gesagt werden, von welcher Keimgröße ab der durch Gleichung (6) dargestellte Vorgang den andern überwiegt. Vermutlich entspricht das experimentell von der Keimbildung ja deutlich abtrennbare Kristallwachstum dem Vorgang (6), während die Keimbildung ganz durch Gleichung (5) bestimmt wird.

2. Thermodynamisch stabile Zustände

Das System ist thermodynamisch stabil, wenn überall $\frac{\partial Q}{\partial t} = 0$ ist. Wie man aus Gleichung (5) leicht sieht, ist dies nur dann der Fall, wenn für alle x, y, z gilt $\frac{\partial f}{\partial Q} = 0$ und überall, einschließlich des Randes $\Delta Q = 0$, d. h. $Q =$ const. ist. Wie schon oben erwähnt, gibt es zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 der Fig. 2 immer zwei Zustände, für die $\frac{\partial f}{\partial Q} = 0$ ist. Im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht befindet sich derjenige von ihnen, der das kleinere f besitzt.

Das zweite Glied in Gleichung (5) wirkt in Richtung auf den Ausgleich einer schwankenden räumlichen Verteilung der Q. Da für Werte von Q in der Nähe der stabilen Zustände das Glied $\frac{\partial f}{\partial Q}$ stets auch in Richtung auf diese Zustände hin wirkt, werden nach Gleichung (5) kleinere Schwankungen, die an stabilen Zuständen angebracht werden, im Laufe der Zeit zurückgehen. Insbesondere gilt dies für eine im Temperaturgebiet $T_u - T_1$ unterkühlte Schmelze oder einen im Gebiet $T_u - T_2$ überhitzten Kristall. Die experimentelle Erfahrung zeigt, daß zwischen T_1 und T_u eine spontane Keimbildung nicht stattfindet.

Wenn wir dagegen über die Temperaturen T_1 und T_2 hinaus unterkühlen bzw. überhitzen, erhält $\frac{\partial f}{\partial Q}$ große Werte. Nach Gleichung (5) wäre es dann möglich, daß eine Umwandlung eintritt, bei der dauernd $\Delta Q = 0$ bleibt, also keine Keimbildung stattfindet. In Wirklichkeit ist dies niemals der Fall, weil die Atomsprünge stets eine Inhomogenität mit sich bringen. Diese Lösung von Gleichung (5) ist also auszuschließen.

3. Die Keimbildung im Schmelzen

Für eine unter die Temperatur T_1 (Fig. 2) unterkühlte Schmelze hat die Größe $\frac{\partial f}{\partial Q}$ den größten Wert, den sie bei der betreffenden Temperatur überhaupt annehmen kann. Bildet sich infolge statistischer Schwankungen innerhalb der Schmelze eine Verteilung von Q von der in Fig. 3 dargestellten Form aus, so geschieht mit

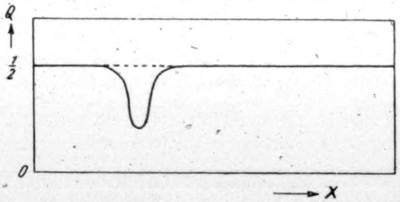

Fig. 3. Schematische Darstellung einer anfänglichen Schwankung in der räumlichen Verteilung von Q.

ihr entsprechend Gleichung (5) folgendes: Die Flanken der Störungsstelle werden sowohl durch die Wirkung von $\frac{\partial f}{\partial Q}$ wie durch die der Spannungen verbreitert. Dagegen wirken an der Spitze der Kurve, wo die Krümmung entgegengesetzt ist, die Spannungen in Richtung auf eine Abflachung, die Größe $\frac{\partial f}{\partial Q}$ auf eine Verstärkung der Spitze. Ist die Krümmung an der Spitze groß, so überwiegt der erstere Einfluß und die Störung wird abgeflacht, führt daher nicht zur Ausbildung eines Keims. Dagegen kann bei flacherer Krümmung die Spitze der Störung weiterwachsen, wenn auch langsamer als die Flanken. Diese zum Wachstum befähigte Störung bildet einen Keim.

Bestand die Schwankung, welche die Störung erzeugte, nur in dem Sprung eines einzelnen fehlgeordneten Atoms in die nicht fehlgeordnete Lage, so ist die Krümmung an der Spitze der Störung fast unendlich groß, also die Störung sicher nicht stabil. Damit sich ein stabiler, d. h. wachstumsfähiger Keim bildet, müssen also in nicht zu großem Abstand mehrere Atomsprünge erfolgen. In statistischer Sprache heißt das, es muß eine außergewöhnlich große Schwankung eintreten, in reaktionskinetischer Ausdrucksweise, eine Reaktion erster Ordnung genügt nicht zur Keimbildung in Schmelzen, sondern es muß eine solche höherer Ordnung stattfinden.

Es besteht hier ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Keimbildung bei der Ausscheidung in Lösungen und Mischkristallen. Dort genügt unterhalb einer ganz bestimmten Grenztemperatur schon die geringste Schwankung zur Bildung eines thermodynamisch wachstumsfähigen Keims. Formal kommt der Unterschied dadurch zustande, daß die Konstante S in unserer jetzigen Gleichung (5) stets positiv ist, während bei der Keimbildung in Lösungen die Diffusionskonstante, die die analoge Stelle in der kinetischen Gleichung einnimmt, unterhalb der Grenztemperatur negativ wird, also in Richtung auf eine größere Inhomogenität wirkt. Insofern die Keimbildung in Schmelzen große Schwankungen benötigt, ist sie analog der Keimbildung in Dämpfen nach der Theorie von Volmer u. a. Dieser Unterschied im Entstehungsmechanismus der Keime wird zur Folge haben, daß diese bei der Bildung in Lösungen und Mischkristallen im allgemeinen unter sonst gleichen Verhältnissen in größerer Zahl auftreten als in den beiden andern Fällen.

Die Geschwindigkeit der Keimbildung ist gleich dem Produkt aus der Zahl der großen, zur Überwindung der Spannungen genügenden Schwankungen je Zeiteinheit und aus der durch Gleichung (5) bestimmten Wachstumsgeschwindigkeit dieser Schwankungen. Die Temperaturabhängigkeit der ersteren Größe ist durch einen Boltzmann-Ausdruck $A' e^{-\frac{B'}{KT}}$ gegeben. Somit kann die Keimbildungsgeschwindigkeit durch einen Ausdruck der Form

$$\frac{A'' e^{-\frac{B''}{KT}}}{KT} \frac{\partial f}{\partial Q} \qquad (7)$$

dargestellt werden. Darin wird die Größe $\frac{\partial f}{\partial Q}$ bei der Temperatur T_1 (nicht etwa schon bei T_u) Null und steigt von da ab nahezu linear mit fallender Temperatur an. Demnach hat die Keimbildungsgeschwindigkeit die in Fig. 4 dargestellte Temperaturabhängigkeit.

Experimentell wurde schon seit langem für die Temperaturabhängigkeit in großen Zügen der in Fig. 4 dargestellte Verlauf gefunden. Den genauen Verlauf im Gebiet kleiner Unterkühlungen hat vor kurzem E. Scheil[13]) an Zinn untersucht, wobei durch vorheriges Überhitzen der Schmelze systematisch die von der Vorgeschichte herrührenden Keime beseitigt wurden[14]). Er fand, wie nach Fig. 4 zu erwarten ist, in einem Gebiet von etwa 4° C unterhalb der Schmelztemperatur T_u keine spontane Keimbildung, von da eine ungefähr lineare Zunahme der Keimbildungsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur. Das Intervall $T_u - T_1$ beträgt also bei Zinn etwa 4° C, ist demnach, wie oben vermutet, sehr klein.

Die durch Gleichung (6) bestimmte Temperaturabhängigkeit des Kristallwachstums hat wie die der Keimbildung ein Maximum. Sie steigt aber schon von der wahren Schmelztemperatur T_u, nicht erst von T_1 ab an, wie es auch der Erfahrung entspricht.

In einer späteren Mitteilung soll gezeigt werden, wie sich die Entstehung der Mosaikstruktur im erstarrenden Kristall mit Hilfe der beschriebenen Vorstellungen verstehen läßt.

4. Das Schmelzen der Kristalle

Für einen überhitzten Kristall ist Q nahezu Null, also ist das Spannungsglied in Gleichung (5), in dem ja der Faktor $(1-2Q)$ steht, in diesem Fall wesentlich größer als im Fall einer unterkühlten Schmelze. Dadurch wird die Bildung von Keimen der Schmelze im Innern erschwert. In der Tat zeigt die allgemeine experimentelle Erfahrung, daß eine solche Keimbildung hier nicht auftritt. Das Schmelzen beginnt stets an der Oberfläche, wo ja der Spannungseinfluß nur halb so groß ist wie im Innern und schreitet von da nach innen zu fort, so daß man sagen kann, der Kristall löse sich in seiner Schmelze auf.

Die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit des Schmelzens ist durch einen Ausdruck der Form (7) bestimmt. Ihr Verlauf ist in Fig. 4 gestrichelt eingetragen.

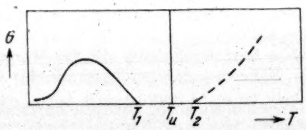

Fig. 4. Theoretisch zu erwartende Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit G der Keimbildung und des Schmelzens. T_1 und T_2 haben die in Fig. 2 dargestellte Bedeutung, T_u ist der Schmelzpunkt.

Auch diese Kurve beginnt nicht bei T_u, sondern erst bei T_2. Da jedoch, wie oben bemerkt, T_2 nahe bei T_u liegt, konnte der Unterschied nicht beobachtet werden. Auch dürften die Verhältnisse im einzelnen durch Unregelmäßigkeiten der Kristalloberflächen, an welchen ja die Keimbildung beginnt, stark beeinflußt werden.

Als Endstadium des Schmelzens bleibt innerhalb der Schmelze ein sehr kleines Kristallstück mit einer Q-Verteilung von der in Fig. 3 dargestellten Form übrig, also ein Gebilde, das einem

13) Zeitschr. f. Metallkunde **32**, 271, 1940.

14) Die Tatsache, daß in Schmelzen eine nicht von der Vorgeschichte beeinflußte spontane Keimbildung besteht, wird unter anderem durch Versuche von G. Kornfeld, Ann. d. Phys. **34**, 488, 1939, bestätigt.

in der Schmelze entstandenen Keim sehr ähnlich ist. Da hier die Größe Q überall kleiner ist als im kompakten Kristall, löst sich dieses Gebilde wesentlich langsamer auf. In der Tat weiß man aus verschiedenen Erfahrungen, daß in der Schmelze noch lange Zeit Kristallkeime übrigbleiben, die nach dem Abkühlen genau so wie die spontan entstehenden Keime wirken können und die durch Überhitzen der Schmelze beseitigt werden können. Besonders interessant ist dabei, daß diese Kristallkeime vielfach die genaue kristallographische Orientierung des ursprünglichen Kristalls beibehalten[15]), so daß der neue Kristall in genau der gleichen Orientierung wieder aufwächst, die der geschmolzene hatte. Diese Erscheinung ist ein deutlicher Beweis für den engen Zusammenhang zwischen der Struktur der Schmelze und der des Kristalls, der die Grundlage der hier dargestellten Anschauungen ist.

Zusammenfassung

1. Aus experimentellen und theoretischen Gründen bedarf das von Lennard-Jones und Devonshire zunächst für Edelgase aufgestellte Flüssigkeitsmodell für Metalle einer Abänderung. Sie besteht darin, daß die mittlere Koordinationszahl und damit auch die Fehlordnungsarbeit beim Übergang Kristall-Schmelze weniger stark abfällt als dort. Die thermodynamischen Verhältnisse in der Nähe des Schmelzpunktes werden dann denjenigen beim Übergang regelmäßig-regellos in Mischkristallen weitgehend ähnlich.
2. Für das thermodynamisch bedingte und durch die Spannungen von der Umgebung beeinflußte Wachstum einer statischen Schwankung wird eine Differentialgleichung aufgestellt und damit die Bildung von Keimen in der unterkühlten Schmelze beschrieben. Es ergibt sich qualitativ eine mit der Erfahrung übereinstimmende Temperaturabhängigkeit. Demnach ist ein Keim in der Schmelze eine wachstumsfähige Schwankung in der Verteilung der Fehlordnung etwa nach Fig. 3. Eine andre Differentialgleichung gilt für das Kristallwachstum.
3. Im Gegensatz zur kristallisierenden Schmelze wird im Innern eines schmelzenden Kristalls eine Keimbildung durch die dort wesentlich höheren Spannungen verhindert.

15) Vgl. U. Dehlinger, Erg. d. exakten Naturwiss. **10**, 372, 1931; A. Götz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930.

Stuttgart, im Juni 1941.

(Eingegangen 23. Juni 1941)

Zur Metrik anomaler kristalloptischer Interferenzfarben

Von Eberhard Buchwald

1. In einer im folgenden mit „G" bezeichneten Arbeit[1]) habe ich u. a. die Farbfolgen, die Gipsplatten verschiedener Dicke oder die ein Gipskeil in der Diagonalstellung zwischen gekreuzten Nikols zeigen, nach den von der Internationalen Beleuchtungstechnischen Kommission (IBK.) vorgeschlagenen und heute allgemein verwendeten Kennzahlen festgelegt und als Kurvenzüge im Farbendreieck dargestellt. Anschließend wurde gezeigt, daß die Newtonschen Interferenzfarben sich praktisch vollkommen in diesen Kurvenzug einpassen, und mit der Bemerkung geschlossen, daß die gefundenen Zahlen auch für jeden anderen Kristall mit nicht abnormem Dispersionsverlaufe gelten. Die Ergebnisse gerade auf solche Kristalle zu erweitern ist das Ziel der vorliegenden Notiz.

Als geeignetes Versuchsobjekt bietet sich der Apophyllit dar[2]). Mit ihm hat sich auf Anregung von Woldemar Voigt schon vor mehr als drei Jahrzehnten B. Trolle[3]) in dieser Zeitschrift beschäftigt, und andere sind ihm gefolgt. Man hat hier die Auswahl unter mannigfachen Varietäten; wurden für sie doch nach den Färbungen der Ringe im konvergenten Licht geradezu eigene Typenbezeichnungen eingeführt (Bruzittyp, Leukozyklittyp usw.)[4]). In Fig. 1 ist für vier ausgewählte Exemplare von den Fundorten Hestoë, Andreasberg, Golden und Orawicza die für die Farbenerscheinung entscheidende Differenz Δn der beiden Hauptbrechzahlen als Funktion der Wellenlänge λ im sichtbaren Bereich eingezeichnet. Die Werte des Goldener Apophyllits sind von A. Ehringhaus[5]) gemessen worden, die der drei anderen von A. Wenzel[6]). Hinzugefügt sind die Werte von Gips, wie in „G" nach den alten Messungen von Dufet[7]).

1) E. Buchwald, Ann. d. Phys. (5) **38**, 325, 1940.

2) An zwei organischen Substanzen, dem p-Toluyl-acetophenon-enol und dem Dibenzoylmethan-enol, hat S. Rösch, worauf er mich freundlichst aufmerksam macht, sehr eigentümliche abweichende Farbenfolgen näher untersucht: Zeitschr. f. Kristallogr. **65**, 680, 1927; siehe besonders S. 704 und 705.

3) B. Trolle, Physik. Zeitschr. **7**, 700, 1906.

4) C. Klein, N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Paläont. 1892, II, S. 165.

5) A. Ehringhaus, N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Paläont., 41. Beil.-Bd., S. 342, 1917. Siehe hier S. 374.

6) A. Wenzel, N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Paläont., 41. Beil.-Bd., S. 565, 1917. Die Δn auf S. 595, Präparate Nr. 2, 4 und 10.

7) Landolt-Börnstein II, S. 941.

Im Gegensatz zum Gips steigt bei den Apophylliten Δn mit der Wellenlänge. Die Neigung der Kurven, mit anderen Worten die Dispersion der Doppelbrechung, ist in allen vier Fällen

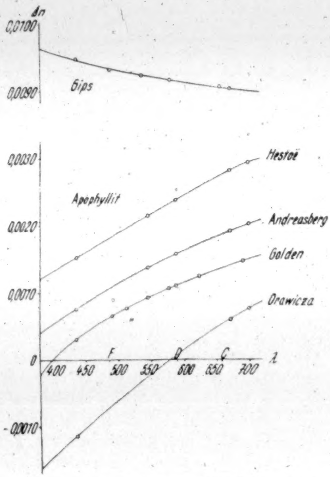

Fig. 1. Dispersion der Doppelbrechung von Gips und vier Apophylliten.

nahezu dieselbe. Begreiflicherweise kommt es aber nicht allein auf sie an, sondern auch auf den Absolutwert des Δn, so daß man, analog zur Abbeschen Zahl als Kennzeichen der mittleren Brechung von Glassorten, die relative mittlere Dispersion oder ihr Reziprokes

$$N = \frac{\Delta n_D}{\Delta n_F - \Delta n_C}$$

(wo die D, F, C auf die Fraunhoferschen Linien hinweisen) als überschlägliches Maß des gesamten Δn-Verhaltens und damit auch der mehr oder minder normalen Interferenzfarben vorgeschlagen hat[8]). Den Newtonschen Farben muß man $N = \infty$ zuschreiben, denn der Intensitätsausdruck in ihrer elementaren Theorie geht formal in den der Kristalloptik über, wenn man für alle Farben $\Delta n = 2$ setzt[9]). Gips hat nach Dufet $N = \frac{0{,}009148}{0{,}000290} = 31{,}5$. Bei so großem N ist also, wie schon Ehringhaus bemerkt und „G" exakt nachweist, die Farbenfolge noch völlig normal. Die vier Apophyllite dagegen haben weit kleinere und, was erschwerend hinzukommt, überdies negative N, nämlich

$$\text{Hestoë } N = -\frac{0{,}002365}{0{,}000919} = -2{,}6\,,$$

$$\text{Andreasberg } N = -\frac{0{,}001572}{0{,}000808} = -1{,}9\,,$$

$$\text{Golden } N = -\frac{0{,}001103}{0{,}000736} = -1{,}5\,,$$

$$\text{Orawicza } N = -\frac{0{,}000070}{0{,}001221} = -0{,}06\,.$$

Bei den beiden letzten muß man zur weiteren Charakterisierung der Farben die Spektralstelle angeben, an der die Doppelbrechung verschwindet: 402 bzw. 580 mμ.

2. Damit ist aber nur ein erster Schritt getan. Was wir an Abweichungen von der Newtonschen Folge zu erwarten haben, lehrt des näheren eine Betrachtung über die Lage der dunklen Streifen, die im Spektrum bei steigender Plättchendicke d in immer größerer Anzahl auftreten. Im üblichen Sonderfall der Diagonalstellung bei gekreuzten Nikols ist die Intensität[10])

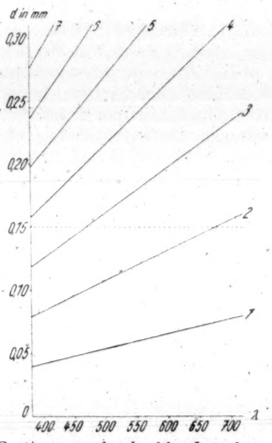

Fig. 2. Bestimmung der dunklen Interferenzstreifen im Spektrum des Gipses.

$$I = \text{constans} \cdot \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda}\,; \qquad (1)$$

die dunklen Streifen liegen also bei den Dicken

$$d^* = m \frac{\lambda}{\Delta n}$$

(m ganze positive oder negative Zahl einschließlich Null).

8) A. Ehringhaus, a. a. O.; siehe insbesondere S. 407 ff.
9) Siehe etwa „G", S. 338.
10) Siehe etwa „G", S. 326.

Im Newtonschen Fall ($\Delta n = 2$) sind die Kurven $d^*(\lambda)$ ansteigende Gerade, wie das ein Bild in einer älteren Auflage des Müller-Pouillet farbenfreudig vorführt[11]). Auch bei Gips (Fig. 2) weichen sie nicht merklich von Geraden ab, weil Δn sich im Sichtbaren prozentual kaum ändert. Die Lage der dunklen Streifen bei irgendeinem d findet man dann so, daß man in der Entfernung d eine Parallele zur Abszissenachse zieht und die Abszissen der Schnittpunkte mit den d^*-Kurven abliest. Z. B. zeigt die punk-

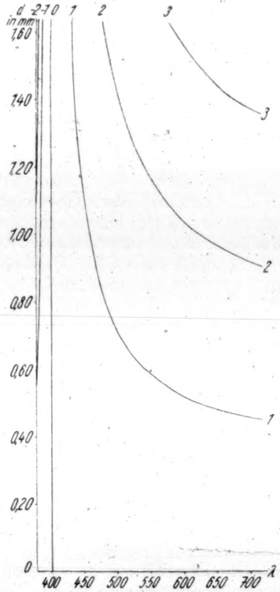

Fig. 3. Bestimmung der dunklen Interferenzstreifen für den Apophyllit von Golden.

tierte Gerade in der Figur, daß bei $d = 0{,}15$ mm zwei dunkle Streifen im Sichtbaren liegen, einer bei 469, einer bei 676 mμ.

Die Kurven werden steiler, wenn Δn mit λ prozentual stärker abnimmt als beim Gips. Nimmt es schwächer ab, so werden sie flacher. Ja selbst wenn Δn mit λ zunimmt, steigen die Kurven noch an, wofern nur die Zunahme geringer ist als proportional λ. In allen diesen Fällen treten die Interferenzstreifen bei wachsendem d vom violetten Ende aus ins Sichtbare ein. Im Grenzfalle $\Delta n \sim \lambda$ verlaufen die Kurven d^* horizontal, und nun gibt es überhaupt keine Interferenzstreifen mehr, sondern das ganze Spektrum wird bei steigendem d gleichzeitig abwechselnd hell und dunkel, so daß am Kristallkeil viele schwarzweiße Ordnungen zu sehen sind, nur mit schwachen Farbensäumen, wenn die d^*-Kurven schwach gekrümmt sind. Dies ist der Fall des Bruzittyps, der infolgedessen kolorimetrisch geringeres Interesse bietet.

Bei unsern Apophylliten dagegen ist die Zunahme des Δn mit λ viel stärker. So sinken die Kurven d^* nach rechts ab, noch wenig beim Hestoë, schon merklicher beim Andreasberger Exemplar, und die Interferenzstreifen wandern nun – was von entscheidender Wichtigkeit für das Ungewöhnliche der Farbenfolgen ist – vom roten Ende aus durchs Spektrum. Golden und Orawicza bieten dazu noch die Besonderheit, daß ein dunkler Streifen an der Spektralstelle der fehlenden Doppelbrechung, bei Golden (Fig. 3) nach Nr. 1 bei 402 mμ, Dauerstellung bezieht. Rechts davon marschieren die Streifen $m = +1, +2 \ldots$ vom roten Ende auf ihn zu, links davon die für die Mischfärbung allerdings unerheblichen Streifen $m = -1, -2 \ldots$ des äußersten Violett vom violetten Ende her. Beim Kristall von Orawicza mit seinem Dauerstreifen fast an der hellsten Stelle des Spektrums (580 mμ) ist dieser gegensinnige Streifenwandel in die auffälligsten Spektralgebiete gerückt, so daß man hier die extremste Abkehr von der normalen Farbenfolge erwarten wird.

3. Aber auch diese Überlegungen, die aus der Streifenlage im Spektrum auf Farbton, Helligkeit und Sättigung der Mischfärbung schließen wollen, bleiben notgedrungen im Qualitativen stecken. Wir müssen, um zu quantitativen Angaben zu kommen, noch einen dritten Schritt tun und die Vorschriften zur Bewertung von Farben, wie sie etwa im Din-Blatt 5033 niedergelegt sind[12]), auf unsern Fall anwenden. Danach setzen wir in Gleichung (1) die Konstante gleich E_λ und verstehen darunter die relative spektrale Energieverteilung unserer Lichtquelle, nämlich der von der IBK. vorgeschlagenen Normalbeleuchtung B, gleichwertig mit mittlerem Tageslicht. Ferner multiplizieren wir (1) nacheinander mit $\bar{x}_\lambda$, $\bar{y}_\lambda$, $\bar{z}_\lambda$, den Eichwerten der drei Normalreize im energiegleichen Spektrum (anschaulich aber ungenau „rot", „grün" und „blau" genannt) und gewinnen so

$$E_\lambda \bar{x}_\lambda \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda} \, d\lambda$$

11) Müller-Pouillet, Bd. Optik, 10. Aufl., 1909, S. 741.

12) Beuth-Vertrieb G. m. b. H., Berlin SW 19. Als neueste Monographie siehe M. Richter, Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart, Steinkopff, 1940.

als Reizbeiträge der Spektralstelle $\lambda \ldots \lambda + d\lambda$ zum Gesamtreiz und

$$X = \int_{380\,m\mu}^{720\,m\mu} E_\lambda \bar{x}_\lambda \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda}\, d\lambda\,,$$

Y und Z entsprechend,

als Reizbeträge des ganzen sichtbaren Spektrums. Die $E_\lambda \bar{x}_\lambda, \ldots$ finden wir in Tabellenform etwa in dem genannten Din-Blatt, die Δn kennen wir aus Fig. 1. So lassen sich für jedes gewünschte d die Funktionen $E_\lambda \bar{x}_\lambda \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda}, \ldots$ über λ als Abszisse auftragen und durch Planimetrierung X, Y, Z bestimmen. Hieraus bilden wir schließlich die Reizanteile

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}\,, \quad y \text{ und } z \text{ entsprechend,}$$

und tragen sie als Dreieckskoordinaten mit der Plättchendicke als beigefügtem Parameter in das Farbendreieck ein[13]).

Fig. 4, aus „G" übernommen, zeigt das Ergebnis für die normale Farbenfolge des Gipses oder der Newtonschen Farben. Der Kurvenzug der Farbpunkte – für die Dicken 0,001 bis 0,16 mm – umschlingt entgegen dem Uhrzeigersinn mehrfach den Weißpunkt W mit den Koordinaten $x_w = 0{,}348$, $y_w = 0{,}352$, $z_w = 0{,}300$; jede Umschlingung stellt eine „Ordnung" der Farbenfolge dar. Gleichfalls eingezeichnet ist der Spektralzug mit der violettes und rotes Ende verbindenden Purpurgeraden. Je näher ein Farbpunkt dem Spektralzug liegt, um so gesättigter ist die Farbe. Der Farbton wird durch die Wellenlänge angegeben, bei der die Verbindungslinie Weißpunkt—Farbpunkt, oder bei Purpurtönen ihre rückwärtige Verlängerung, den Spektralzug schneidet.

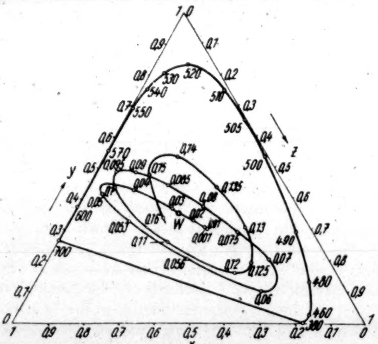

Fig. 4. Gipsfarben der ersten drei Ordnungen im Farbendreieck. Gekreuzte Nikols.

4. Die Figg. 5–8 geben die entsprechenden Kurvenzüge für die vier Apophyllite[14]). Die ersten drei sind ähnlich: der Ausgangspunkt ist jedesmal ein ungesättigtes Gelb um 580 mμ, nicht das „Lavendelblau" 480 mμ des Gipses, und jedesmal umläuft die Kurve in deutlich sich abhebenden „Ordnungen" den Weißpunkt, im Gegensatz zum Gips allerdings im Sinne des Uhrzeigers. Das liegt natürlich daran, daß die Interferenzstreifen vom Rot her durchs Spektrum wandern (Nr. 2). Der Streifenlage in der Reihenfolge Rot, Gelb, Grün, Blau entspricht dann eine Mischfärbung in der Reihenfolge Grün, Blau, Purpur, Rot, Gelb, beides umgekehrt als beim Gips. Beim Hestoë rührt die große Ähnlichkeit der aufeinanderfolgenden Umläufe, insbesondere die mehrfache Wiederkehr eines fast reinen Weiß daher, daß die nach Fig. 3 aufgetragenen Kurven $d^*(\lambda)$ bei großem Abstand so geringe Neigung haben, daß in den ersten Ordnungen nur je ein Streifen im Spektrum ist. Sein Durchmarsch gibt jedesmal fast die gleiche Farbenfolge, sein Verschwinden führt annähernd zu Weiß zurück. Bei Andreasberg und erst recht bei Golden ist der zweite Streifen schon da, ehe der erste das Spektrum verlassen hat. Daher bei den geringsten Dicken, wo noch kein Streifen erschienen ist, das reine Weiß, das nur bei Golden durch den Dauerstreifen bei 402 mμ leicht ins Gelbgrüne abgewandelt ist, später aber die Reihe gesättigterer Töne, die schließlich wie immer in das Weiß höherer Ordnung ausläuft.

Völlig anders liegt die Sache beim Exemplar von Orawicza. Hier beginnt der Kurvenzug, dank dem Dauerstreifen bei 580 mμ, im Blau bei einem gesättigten 463 mμ. Und da nun die ersten Streifen aus dem Violett kommen – man denke die

13) Natürlich genügen zwei der drei Reizanteile zur Kennzeichnung des Farbpunktes. Doch scheint mir das Verfahren der „modernen Farbtafelform" (bezeichnend, daß es aus Amerika stammt!) zwei herauszugreifen und als kartesische Koordinaten einzutragen, zwar sehr korrekt, aber nicht im Sinne der Dreifarbentheorie, sozusagen eine unbillige, die Symmetrie störende Härte gegen Anteil 3.

14) A. Wenzel hat a. a. O. (Tafel XIX und XX) farbige Skizzen zu dreien davon veröffentlicht. Er hat auch die Zahlenwerte der drei Königschen Grundempfindungen für die von ihm untersuchten Kristalle berechnet, aber ihre relativen Werte nicht in das Farbendreieck eingetragen. Tut man das, so zeigt sich das unmögliche Ergebnis, daß z. B. bei dem Andreasberger Exemplar der Zug der Farbpunkte immer wieder in die gesättigteren Bereiche jenseits des Spektralzugs hinüberläuft und beim Orawiczaer nach einem höchst bedenklichen Verlauf gar bei den größten Dicken dort endet. Dies war mit ein Grund, gerade diese Apophyllite als Beispiele heranzuziehen.

Fig. 3 auf einen Dauerstreifen im Gelb um und beachte die dann entscheidende Rolle der Streifen links von dieser Stelle —, ist die Tendenz vorhanden, wie beim Gips den Weißpunkt entgegen dem Uhrzeigersinn zu umlaufen. Aber der rasche Eintritt neuer Streifen aus dem Violett, die wie in Fig. 3 das Spektrum nicht verlassen können, sondern sich auf den Dauerstreifen zu häufen,

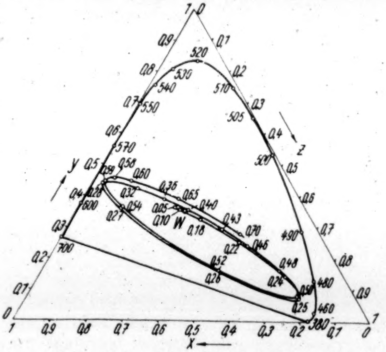

Fig. 5. Farbenfolge beim Apophyllit von Hestoë.

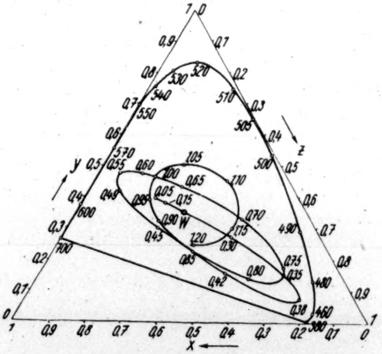

Fig. 6. Farbenfolge beim Apophyllit von Andreasberg.

und nach dem dritten dieser Streifen noch das Hinzukommen entgegengesetzt wandernder und gleichermaßen im Spektrum festgehaltener Streifen von der roten Seite her lassen schon bei einer Dicke von 0,55 mm, die bei Golden noch der gesättigsten aller auftretenden Farben entspricht, das Weiß höherer Ordnung praktisch und endgültig erreicht sein.

5. Bekanntlich gibt aber die Darstellung im Farbendreieck nur zwei unabhängige Bestimmungsstücke des Farbreizes wieder. Aus ihnen kann man von den drei Helmholtzschen Kennzahlen wohl Farbton und Sättigung herleiten (Nr. 3), aber nicht die Helligkeit. Um die Angaben über die Apophyllitfarben in dieser Richtung vollständig zu machen, sind in Fig. 9 die Helligkeiten H der vier Apophyllite als Funktion der Dicke aufgetragen. Sie sind im IBK.-System unmittelbar durch den Reizanteil

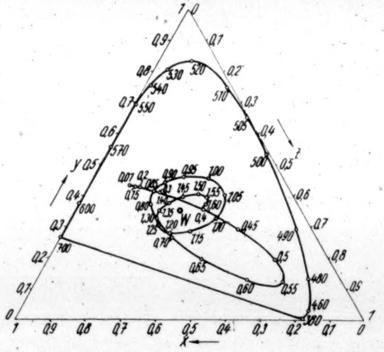

Fig. 7. Farbenfolge beim Apophyllit von Golden.

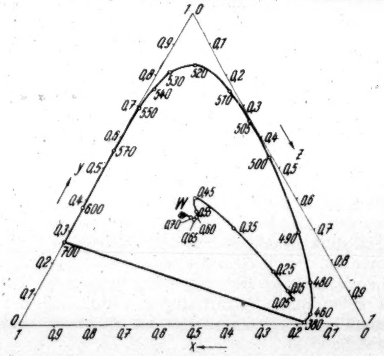

Fig. 8. Farbenfolge beim Apophyllit von Orawicza.

Y gegeben und in der Figur so normiert, daß die Helligkeit des einfallenden Weiß, d. h. der planimetrisch bestimmte Zahlenwert

$$Y_w = \int_{380\,m\mu}^{720\,m\mu} E_\lambda y_\lambda \, d\lambda ,$$

gleich 100 gesetzt ist.

Alle Kurven beginnen bei $H = O$. Dann erkennt man durch Zusammenlesen mit den Dreiecksbildern 5–7 bei Hestoë, Andreasberg und

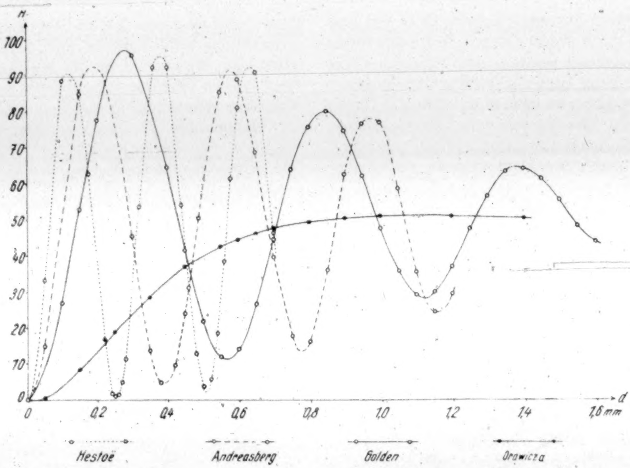

Fig. 9. Helligkeit der Apophyllitfarben.

Golden in jedem Umlauf die Helligkeitsmaxima nahe dem Weiß bei einem mehr oder minder gesättigten Gelb und die Minima da, wo die Kurvenzüge sich dem kurzwelligen Ende des Spektrums zuwenden. Nur Orawicza geht auch hier seine Sonderwege und strebt ohne wesentliche Pendelungen der Helligkeit 50 zu.

Zusammenfassung. In früheren Mitteilungen sind u. a. die Farbenfolgen, die Gipsplättchen verschiedener Dicke in der Diagonalstellung zwischen gekreuzten Nikols zeigen, und die ihnen praktisch gleichen Newtonschen Farben an einer Vakuumplatte nach ihrer Lage im IBK.-Dreieck und ihrer Helligkeit festgelegt worden. Die Rechnungen werden auf die zum Teil stark abweichenden Farben ausgedehnt, die man bei der gleichen Anordnung an verschiedenen Varietäten des Apophyllits beobachtet, ihr Ergebnis durch Betrachtungen über die Lage der dunklen Interferenzstreifen im Spektrum veranschaulicht.

Danzig-Langfuhr, Theoretisch-Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 30. Mai 1941)

Messungen der Körnigkeit und des Auflösungsvermögens photographischer Schichten

Von H. Raudenbusch

Ein Faktor, der bei der Beurteilung der Verwendbarkeit photographischer Schichten für viele Zwecke ausschlaggebend ist, ist die Transparenzschwankung einer gleichmäßig belichteten und entwickelten Schicht, welche auftritt, wenn die Transparenz von Gebieten bestimmt wird, deren Dimensionen nur 1–2 Zehnerpotenzen größer sind, als die der einzelnen Silberkörner[1]).

Es soll nun im folgenden die Anwendung des von H. Siedentopf[2]) beschriebenen und in seinen Möglichkeiten diskutierten Oszillographenphotometers auf Untersuchungen der Transparenzschwankungen photographischer Schichten geschildert und das Ergebnis einiger Meßreihen aufgeführt werden.

Der Nachteil aller lichtelektrischen Photometer ist erstens das verhältnismäßig große Meßfeld, welches nötig ist, um auch starke Schwärzungen registrieren zu können, und zweitens die durch die besonders bei hoher Empfindlichkeit große Trägheit des Galvanometers oder Elektrometers bedingte lange Registrierdauer. Beide Nachteile vermeidet die hier verwendete Apparatur, deren Aufbau aus Fig. 1 hervorgeht (s. a. bei H. Siedentopf l. c. Fig. 1) und die jetzt kurz beschrieben sei.

Das photographische Testobjekt wird durch ein kurzbrennweitiges System (Mikroobjektiv 20fach) im Verhältnis 90 : 1 vergrößert auf eine kreisrunde Lochblende von 0,7 mm Durchmesser vor dem Elektronenvervielfacher abgebildet. Dieser erhielt also das Licht von einem runden Ausschnitt des Testobjekts von 8 μ Durchmesser (Korngröße je nach Schichtempfindlichkeit und

1) Vgl. H. Fischer, Fortschr. d. Photographie, Bd. 2, Leipzig 1940.

2) H. Siedentopf, Astron. Nachr. **269**, H. 5, 1939.

Entwicklung $^1/_2\,\mu$ bis $2^1/_2\,\mu$). Das Bild des Testobjekts wird nun durch ein rotierendes Prisma vor der Blende vorbeigeführt. Der Photostrom wird in einem Gegentaktverstärker symmetrisch verstärkt, dessen Ausgang an den senkrechten Ablenkplatten des Elektronenstrahloszillographen gelegt ist. Die horizontalen Platten erhalten eine Kippschwingung, welche durch einen zweiten

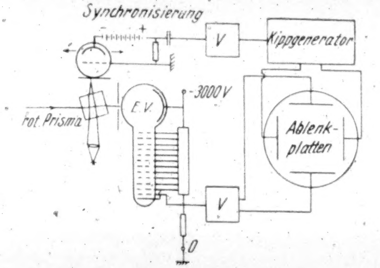

Fig. 1. Apparatur zur Untersuchung von photographischen Schichten. *E. V.* = Elektronen-Vervielfacher; *V* = Verstärker.

Lichtstrahl über Photozelle und Verstärker synchronisiert ist, der das gleiche Prisma senkrecht zum ersten Lichtweg durchsetzt. Dies ist eins der Verfahren, die ein gutes „Stehen" des Bildes ermöglichen und das eine einfache Phaseneinstellung dadurch erlaubt, daß der Spalt der Hilfsphotozelle senkrecht zum zweiten Lichtstrahl bewegt wird. Die Kurven des Oszillographen werden serienmäßig auf Normalfilm photographiert. (Belichtungszeiten bei Blende $f/2$ zwischen $^1/_5$ und $^1/_{20}$ Sekunde auf 21/10°-Din-Film.) Abb. 2 zeigt eine solche Aufnahme.

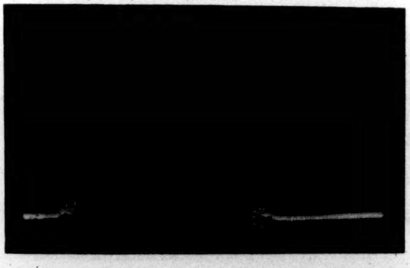

Fig. 2. Originalaufnahme einer Registrierkurve.

Zur Auswertung wurde das Kurvenbild auf Millimeterpapier vergrößert projiziert und nachgezeichnet (s. Fig. 3). Für die Koordinaten der Schwankungskurve waren nun zu bestimmen: Mittelwert, Streuung und ein Maß für die vorherrschende Frequenz, die zusammen als Parameter zur Charakterisierung der verschiedenen Registrierkurven benutzt wurden. Zur raschen

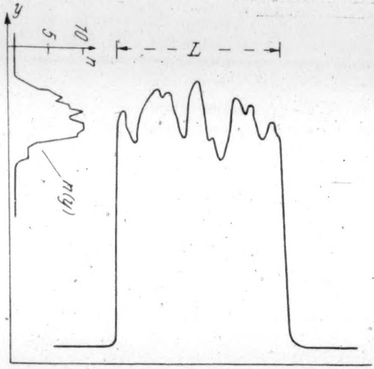

Fig. 3. Registrierkurve, zur Auswertung gezeichnet. Links oben: Verteilung der Ordinaten im Intervall *L*. (Platte: Agfa-Stern.)

und einfachen Bestimmung dieser Größen wurden nach einem Vorschlag von H. Siedentopf die Schnittpunkte abgezählt, die die Registrierkurve mit einer Schar äquidistanter Parallelen zur Abszissenachse besitzt. Die Zahl der Schnittpunkte (Berührungspunkte werden doppelt gezählt) gibt eine Darstellung für die Häufigkeitsverteilung der Ordinaten $n(y)$ in dem betrachteten Intervall L, aus dem man Mittelwert und Streuung findet, und zwar ist:

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{y} y\, n(y),$$

hier ist $N = \sum n(y)$. Das Quadrat der Streuung folgt aus:

$$\sigma^2(y) = \frac{1}{N} \sum_{y} (y - \bar{y})^2\, n(y).$$

Ferner gibt die Größe $f = \frac{\bar{n}(y)}{L}$ als mittlere Zahl der Oszillationen pro Längeneinheit ein Maß für die mittlere Frequenz. Diese Frequenz wird zwar nicht genau mit dem übereinstimmen, was man durch eine Periodogrammanalyse als vorherrschende Frequenz finden würde, gibt aber einen für unsere Zwecke hinreichend genauen Anhalt. Infolge der Nichtlinearität der Abtastung durch das rotierende Prisma und wegen der nichtlinearen Kippschwingung war im vorliegenden Fall eine Ablesung von äquidistanten Ordinaten, wie man sie im allgemeinen für die Bestimmung von Mittelwert und Streuung ausführt, praktisch gar nicht möglich. Das benutzte

Verfahren hat den großen Vorzug, gegen Verzerrungen in der Abszissenskala völlig unempfindlich zu sein.

Es wurden insgesamt 93 Registrierungen hergestellt und ausgewertet. Untersucht wurden 9 verschiedene Plattensorten, die im folgenden jeweils unter der hier aufgeführten römischen Ziffer erwähnt werden:

I. Agfa Spezialemulsion.
II. Perutz Topographische Platte.
III. Perutz Persenso.
IV. Agfa Stern.
V. Agfa Phototechnik-B (Einkornschicht).
VI. Agfa Positiv (Einkornschicht).
VII. Agfa Röntgen (Einkornschicht).
VIII. Agfa Isopan FF unsensibilisiert (Einkornschicht).
IX. Agfa Normal.

Um die innere Genauigkeit des Verfahrens zur Berechnung der für die Schicht offenbar charakteristischen relativen Transparenzschwankung $\tau = \frac{\sigma}{\bar{y}} \cdot 100$ Proz. zu untersuchen, wurden zunächst von ein und demselben Test (IX, Transparenz $T = 20$ Proz.) 7 Registrierungen an 7 Stellen angefertigt. Hieraus ergab sich der mittlere Fehler der Einzelbestimmung zu 14 Proz. des Mittelwerts, was auch nach der Statistik zu erwarten ist. Durch eine einzige Registrierung erhält man also schon ein für viele Zwecke hinreichendes Maß der „Körnigkeit". Dies Körnigkeitskriterium hängt nun noch weitgehend von der Plattenschwärzung und der Plattenentwicklung ab. Will man die Eigenschaft einer Schicht in bezug auf „Körnigkeit" durch eine solche Zahl festlegen, so verlangt das eine Normierung dieser äußeren Bedingungen. In unserem Fall sind sie in folgender Weise getroffen:

Entwicklung: Metol-Hydrochinon-Entwickler 25 Proz. Dauer 2 Minuten.
Transparenz: 30 Proz. (Schwärzung 0,52).
Meßfeldform: Kreis.
Meßfelddurchmesser: 8 μ.

Da bei der Herstellung der Versuchsschichten nicht immer genau die gewünschte Transparenz von 30 Proz. entsteht, ist es wichtig, die Abhängigkeit der Transparenzschwankung von der Transparenz T zu kennen. Die Plattensorten I und IX wurden in dieser Hinsicht untersucht, und zwar I als Beispiel einer besonders feinkörnigen und IX als Beispiel einer mittleren Schicht. Zur Erreichung eines stets etwa gleichen Oszillographenausschlags bei verschiedener Transparenz wurde entweder ein Graukeil in den Lichtweg geschoben oder die elektrische Verstärkung des Photostroms geändert. (Ein systematischer Unterschied der Ergebnisse beider Verfahren besteht nicht.) Von I wurden 13, von IX 31 Registrierungen verwendet. Die Ergebnisse zeigt Fig. 4.

H. Siedentopf[3]) hat diese Abhängigkeit schon einmal sowohl theoretisch als auch empirisch bei größeren Meßfeldern untersucht und dabei etwas grobkörnigere Platten (Agfa-Kontrast und Agfa-Stern) verwendet. Die von ihm abgeleitete Formel (14) sei hier noch einmal wiederholt:

$$\tau = \pm \sqrt{-F \log T}\,.$$

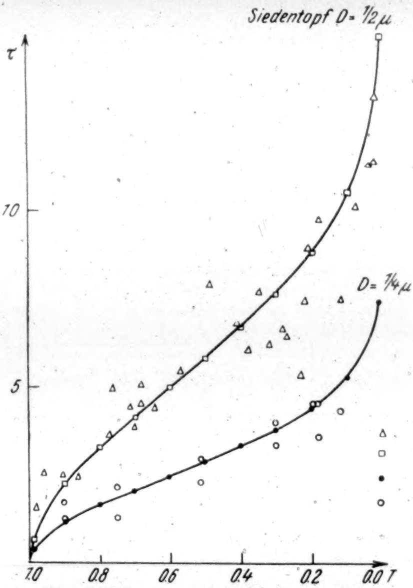

Fig. 4. Abhängigkeit der Transparenzschwankung von der Transparenz. △ Messungen an Agfa-Normal; ○ Messungen an feinkörniger Spezialemulsion; Kurve A: Theoretische Kurve für Korndurchmesser $= {}^1/_2\,\mu$; Kurve B: Theoretische Kurve für Korndurchmesser $= {}^1/_4\,\mu$.

Fig. 4 zeigt zwei Kurven, die nach dieser Formel gerechnet sind, und zwar unter Zugrundelegung der Korndurchmesser ${}^1/_4\,\mu$ für I und ${}^1/_2\,\mu$ für IX (entsprechend $F = 0{,}00436$ bzw. $0{,}00109$).

Tabelle I gibt nun den Wert von τ, wie er für die verschiedenen untersuchten Plattensorten unter den bekannten Bedingungen, insbesondere bei einer Transparenz von 30 Proz. gefunden wurde. n ist die Zahl der zur Bestimmung von τ herangezogenen Registrierungen und D der mittlere Korndurchmesser in μ.

3) H. Siedentopf, Physik. Zeitschr. **38**, 454ff., 1937.

Tabelle I

Plattensorte	τ %	n	D μ
I	3,7	13	0,24
II	6,9	2	0,45
III	10,8	2	0,7
IV	15,5	20	1,0
V	9,3	1	0,6
VI	5,2	1	0,4
VII	13,0	1	0,9
VIII	3,1	2	0,2
IX	7,4	31	0,48

Soweit die Probeschichten nicht genau eine Transparenz von 30 Proz. hatten, wurde unter Anwendung der oben zitierten Formel von H. Siedentopf interpoliert. Aus dieser Formel folgt auch sofort der mittlere Korndurchmesser, und zwar ist dieser

$$D = 0{,}065\,\tau \text{ in } \mu.$$

Die Abhängigkeit der Transparenzschwankung von der Meßfeldgröße, die H. Siedentopf[3]) in Fig. 2 seiner Arbeit gezeigt hat, wurde

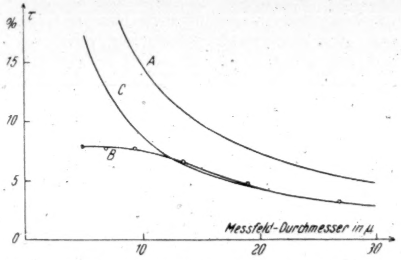

Fig. 5. Abhängigkeit der Transparenzschwankung von der Meßfeldgröße. A: Kurve von H. Siedentopf, umgerechnet auf $T = 0{,}55$; B: Gemessene Transparenzschwankung einer Agfa-Stern-Platte; C: Theoretische Kurve für einen Korndurchmesser $= 1{,}05\ \mu$; ○ = Meßpunkte.

auch mit dem hier beschriebenen Verfahren nachgeprüft. Es wurden Teste der Plattensorte IV ($T = 55$ Proz.) mit rechteckigen Meßfeldern verschiedener Breite benutzt. Fig. 5 zeigt die daraus bestimmte Abhängigkeit von τ vom Meßfelddurchmesser. (Als Meßfelddurchmesser ist der Durchmesser des Kreises aufgetragen, der mit den verwendeten Meßfeldrechtecken von 0,8 bis 25,1mal 22,4 μ^2 flächengleich ist.) Es sind in dieser Figur die Kreise die bei $T = 55$ Proz. gemessenen Werte von τ. Die ausgezogene Kurve, die diesen Werten am besten entspricht, ist nach der Formel von H. Siedentopf für einen Korndurchmesser von $1{,}05\ \mu$ gerechnet. Die gestrichelte Kurve ist die gleiche wie in Fig. 2 der Arbeit von H. Siedentopf, jedoch mit dessen Formel von $T = 40$ Proz. auf $T = 55$ Proz. umgezeichnet. Zwar handelt es sich bei beiden Untersuchungen um dieselbe Plattensorte (IV), jedoch schließen die Kurven nicht aneinander an. Dies ist im wesentlichen eine Folge der unterschiedlichen Art und Dauer der Entwicklung. Auch Eigenschaften der Registrierapparatur können sowohl in optischer (Apertur der abbildenden Mikrooptik) als auch in elektrischer (Glättung der Kurven durch Leitungskapazitäten) Hinsicht einen Einfluß haben.

Fig. 5 zeigt übrigens auch, daß die angewendete Formel bei den kleinsten Meßfeldern, die nur noch 10–20 Körner enthalten, infolge der dann nicht mehr ausreichenden ersten Näherung, welche zur Bestimmung der Formel benutzt wurde, die Messungen nicht mehr darstellt.

Weiter soll untersucht werden, ob zwischen der relativen Streuung τ und dem Frequenzmaß f ein systematischer Zusammenhang besteht. Das Material wurde dazu in 4 Gruppen mit insgesamt 68 Registrierungen geteilt.

Gruppe A enthält 13 Registrierungen der Plattensorte I verschiedener Transparenz. Meßfeld rund, 45 μ^2 groß. Der Korrelationskoeffizient zwischen τ und f ist:

$$r_A = +0{,}595.$$

Gruppe B: 37 Registrierungen der Plattensorte IX, sonst wie unter A.

$$r_B = +0{,}029.$$

Gruppe C: 63 Registrierungen aller untersuchter Plattensorten. (Schließt A und B ein.) Meßfeld rund und 45 μ^2 groß.

$$r_C = -0{,}009.$$

Gruppe D: 6 Registrierungen der Plattensorte V. Meßfeldform rechteckig: Höhe 22,4 μ, Breite variabel zwischen 0,8 μ und 25 μ.

$$r_D = +0{,}895.$$

Dies ist jedoch in Wirklichkeit ein Zusammenhang zwischen f und der Meßfeldbreite, die ja ihrerseits die Größe von τ beeinflußt, da sich mit der Meßfeldbreite die Kornzahl des Meßfeldes ändert, welche die Transparenzschwankung mitbestimmt. Die direkte Korrelation zwischen f und der Meßfeldbreite b muß also noch enger sein. Der Korrelationskoeffizient beträgt in der Tat $-0{,}915$.

Insgesamt läßt sich hieraus mit großer Sicherheit der Schluß ziehen, daß eine echte Korrelation zwischen Frequenz und Streuung der Transparenzschwankungskurve nicht besteht.

Abschließend sei noch eine Verwendung dieser Methoden zur Bestimmung des Auflösungsvermögens einer photographischen Anordnung

gezeigt. Zunächst sind eine Anzahl von schwarz-weißen Strichrastern mit Strichbreiten von 5,1; 3,6; 2,6; und 1,6 mm hergestellt worden. Diese wurden aus 5 und 15 m Entfernung mit einem Objektiv von 5 cm Brennweite (Contax) photographiert. Die Verkleinerung ist also 100- bzw. 300fach. Dementsprechend waren die „Wellenlängen" der Raster auf den Aufnahmen 102, 73, 52, 31 μ bzw. 34, 24, 17 und 10 μ. Dann wurden Registrierungen sowohl der Rasterbilder als auch einer gleichmäßigen Schwärzung (die zwischen die Schwärzung der hellen und der dunklen Streifen des Rasters die Mitte hält) angefertigt. Die beiden Rasteraufnahmen wurden getrennt behandelt. Nähere Einzelheiten gibt Tabelle II.

Tabelle II

	Gruppe I	Gruppe II
Verkleinerung der Aufnahme	300:1	100:1
Vergrößerung des Tests auf dem Photozellen-Spalt	1:88,5	1:36,5
Meßfeldhöhe	22,6 μ	54,8 μ
Meßfeldbreite b für gleichmäßigeSchwärzung	0,56–18,1 μ	1,37–79,5 μ
Meßfeldbreite β für Raster-Registrierungen	2,26 μ	5,48 μ

Die Meßfeldbreite β für die Registrierungen der Raster wurde klein gewählt gegen die kleinste vorkommende Raster„wellenlänge". Die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit Agfa-Kontrastplatten sind in Fig. 6 zusammenfassend dargestellt. Die Zeichnung enthält für Gruppe I und II der Tabelle II je 2 Kurzen, die die Abhängigkeit der Transparenzschwankungen A) von der Meßfeldbreite bei konstanter Schwärzung und B) von der Rasterwellenlänge bei konstanter Meßfeldbreite angeben. Aus der Darstellung ist zu ersehen, daß bis auf den untersten Punkt der Kurve B_I alle Punkte der Rasterbilder über dem „Störpegel" der Kornauflösung liegen, daß also in allen Fällen mit einer Ausnahme das abzubildende Raster aufgelöst wurde. Ferner ist zu erkennen, daß bei gleicher Rasterwellenlänge die Bilder der Gruppe I, die größere Transparenzschwankungen zeigen, also „besser" sind. In diesem Fall war die Kamera weiter vom abzubildenden Raster entfernt, der Fehler in der Scharfstellung also wahrscheinlich kleiner als bei den Aufnahmen der Gruppe II. Dennoch ist bei I ein Raster nicht mehr aufgelöst im Gegensatz zu II.

Der Verlauf der Kurve B_{II} in ihrem oberen, für diese Betrachtungen unwichtigen Teil ist übrigens nicht gesichert, da hier das Näherungsverfahren, mit dem die Auswertungen der Schwankungskurven erfolgte, versagt. Bei solchen Rasterabbildungen müßten im Idealfall Kurven, die aus rechteckigen Zähnen bestehen (⊓⊔⊓⊔⊓⊔), entstehen. Die Streuung der Ordinaten solcher Kurven um ihren Mittelwert ist

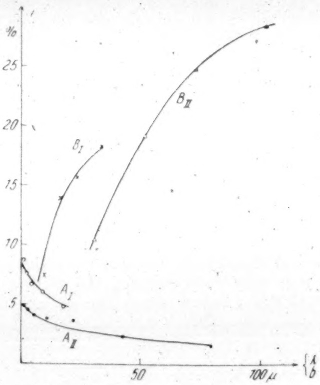

Fig. 6. Rasterauflösung. Kurven A_I, A_{II}: τ (b), Abhängigkeit der Transparenzschwankung einer gleichmäßig geschwärzten Schicht von der Meßfeldbreite; Kurven B_I, B_{II}: τ (β, λ), Transparenzschwankung der Rasterbilder in Abhängigkeit von deren Wellenlänge bei konstanter Meßfeldgröße. Bezeichnung der Meßpunkte: ○ = τ_I (b); · = τ_{II} (b); × = τ_I (β, λ); △ = τ_{II} (β, λ). Die Indizes beziehen sich immer auf die Gruppen der Tabelle II.

aber gleich diesem, τ also = 100 Proz., während nach dem oben angewendeten Verfahren die Zahl τ von der Feinheit der Unterteilung der y abhängt und mit zunehmender Feinheit von oben gegen 58,4 Proz. (= $100/\sqrt{3}$) konvergiert.

Diese Untersuchungen wurden an der Universitätssternwarte Jena auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Siedentopf angestellt.

Zusammenfassung

Es wird eine Oszillographenapparatur zur mikrophotometrischen Untersuchung photographischer Schichten beschrieben. 9 Plattensorten wurden hiermit auf Mikrotransparenzschwankungen und deren Frequenzen untersucht. Ein Zusammenhang zwischen der Transparenzschwankung und der Frequenz kann nicht gefunden werden. Das Auflösungsvermögen photographischer Schichten wurde mit Rastertests untersucht.

Berlin-Reinickendorf-Ost

(Eingegangen 15. Juni 1941)

Zur Theorie der biologischen Strahlenwirkung II[1])

Von Nobutsugu Koyenuma

1. Einleitung

Es ist bekannt, daß, wenn ein Atom oder eine Gruppe von Atomen im Zellkern irgendwie angeregt wird, sowohl eine Mutation als auch eine Schädigung der Zelle vor sich gehen kann. Unter der Voraussetzung, daß das Chromosom bzw. Gen kristallähnliche Struktur hat[2]), braucht bei der Mutation nur ein einziges Atom aus irgendwelchem Grund so angeregt zu werden, daß es die Schwellenenergie des Kristallgitters überwindet, sodann kann es seine Anregung weiter auf die Atome über die Kristallnetzebene zwangsläufig übertragen. Es könnte sich hierbei um einen dem Umklappen im Kristall ähnlichen Vorgang handeln, der von vornherein wahrscheinlicher als die anderen Vorstellungen der Umwandlung anzunehmen ist (vgl. Kap. 2). Dieser Prozeß ist offensichtlich beim thermodynamischen Gleichgewicht zu betrachten. Um aus diesem Prozeß und der treffertheoretischen Überlegung der biologischen Strahlenwirkung eine Beziehung zu gewinnen, die bei der biologischen Strahlenwirkung zu dem bisher als ausgeschlossen betrachteten Temperatureffekt beizutragen vermag, müssen wir in erster Linie den Sinn der sog. Trefferwahrscheinlichkeit[3]), die aus der Schädigungskurve ermittelt werden kann, folgendermaßen erweitern: Es handelt sich um einen Absorptionsprozeß der Strahlung, die an beliebigen Stellen des Zellkernes angreifen wird. Es wird sich sodann eine Minimalzahl der angeregten Atome[4]), die sicher zur Zellschädigung führen würden, wenn mehrere Stellen angegriffen werden, nach einem Schema ergeben, das in folgender Form ausgedrückt werden kann:

$$\sum_i a_i = \int a \, d\sigma_2 \,, \qquad (1)$$

wobei a_i = die Integration der Strahlenintensität über den ganzen Raum $d\tau = r^2 dr \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$ erstreckt, unter besonderer Berücksichtigung, ob die Strahlen in Wirklichkeit den Kern getroffen haben, a = die einzelne durchschnittlich absorbierte Energie, σ_2 = Differenz zwischen der Oberfläche aller Atome und der Oberfläche der nicht angeregten (σ_1), und σ_3 = die Grenzlinie zwischen σ_1 und σ_2, die eventuell durch die Jordankurve[5]) ersetzt werden kann. Mit dieser Voraussetzung konnte die vorstehende Arbeit zeigen, daß einerseits die aus einer Vorstellung

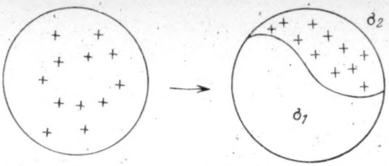

Fig. 1. Die Absorption der Strahlung. Die durch Strahlung im Zellkern angeregten Atome (σ_2) sind von den nicht angeregten (σ_1) durch die Jordansche Kurve (σ_3) abgetrennt. (+ bedeutet angeregte Atome.)

über die allotropen Umwandlungen der Kristalle abgeleitete Beziehung direkt auf die experimentellen biologischen Tatsachen anwendbar ist, andererseits daß kristallstrukturtheoretisch die Wechselwirkung der Atome des Gens bzw. Chromosomes mit den Elektronen für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts, unter anderen die freie Weglänge der Leitungselektronen des Kristallgitters als Funktion der Temperatur, berechnet und damit weiterhin eine entsprechende Trefferformel beschrieben werden kann.

2. Temperatureffekt

a) Die durch eine Temperaturveränderung angeregte Atomzahl im Chromosom bzw. Gen

Das Gen erweist sich nach seinem Aufbau kristallähnlich, wie bereits oben erwähnt. Es scheint daher möglich, den Temperatureinfluß auf das Gen in einer Beziehung zwischen den Gitteratomen bzw. Gitterelektronen der Kristalle und der Temperatur darzustellen. Bei den allotropen Umwandlungen bei Kristallen bzw. Metallen handelt es sich normalerweise entweder um einen Sprung einer Gruppe von Atomen, wozu Diffusionsvorgänge und Platzwechselvorgänge gehören, oder um einen Umklappvorgang, der einem Sprung eines Atoms, das offenbar dem Gitterrand angehört, entspricht. Dieser Umklappvorgang kann für den Mechanismus der Mutationen des Gens dadurch[6]) verantwortlich

---

1) Mitteilung I: Zeitschr. f. Phys. **117**, 510, 1941.

2) Über diese Möglichkeit siehe zum Beispiel K. Sommermeyer und U. Dehlinger, Physik. Zeitschr. **40**, 67, 1939; N. Koyenuma, Zeitschr. f. Phys. **114**, 669, 1939.

3) Vgl. auch M. Blau und K. Altenburger, Zeitschr. f. Phys. **12**, 315, 1923; R. Glocker, Zeitschr. f. Phys. **77**, 653, 1932.

4) Diese Zahl soll offenbar für Zellarten sowie Zellzustände charakteristisch sein.

5) Die Integration über die Jordansche Kurve kann wohl vernachlässigt werden, wenn man dabei die Greensche Funktion in Betracht zieht oder einfach dadurch, daß die Atomzahl der Grenzlinie entlang im Vergleich zu beiden Zonen sehr gering ist.

6) U. Dehlinger, Naturwiss. **25**, 138, 1937.

gemacht werden, daß er schließlich eine Kettenreaktion darstellt, die mit dem sog. Massenwirkungsgesetz von gleicher Bedeutung ist. Darüber hinaus ergibt sich rein thermodynamisch bei $T°$ die Umklappgeschwindigkeit, die durch folgende Differentialgleichung angegeben werden kann:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = (1 - \gamma) N A e^{-\frac{B}{RT}} \text{ [7]}, \qquad (2)$$

wobei $\gamma =$ der Bruchteil von Atomen, der an dem Umklappen beteiligt ist, $N =$ die gesamte Atomzahl in der Gitterebene, $A =$ eine Konstante, die die Zahl der Atomsprünge bestimmt, $B =$ Schwellenenergie des Gitters, $R =$ universale Gaskonstante und $T =$ die absolute Temperatur.

Dazu sollte eine Umkehrfunktion[8]) hinzugefügt werden, die den Anregungszustand des Atomes wieder zum Grundzustand zurückzubringen vermag, aber augenblicklich bleibt diese noch unberücksichtigt. Als Lösung[9]) von Gleichung (2) erhält man:

$$\gamma = 1 - e^{-NAe^{-\frac{B}{RT}} \cdot t}. \qquad (3)$$

Die absolute Anzahl ergibt sich durch einfache Multiplikation

$$\gamma N = N\left(1 - e^{-NAe^{-\frac{B}{RT}} \cdot t}\right). \qquad (4)$$

Daraus folgt auch die Elektronenzahl als Vielfaches von Gleichung (4). Wenn nur Material, das an Wasserstoffatomen[10]) reich ist, betrachtet wird, stimmt die Zahl der Elektronen mit der direkt aus Gleichung (4) berechneten überein.

b) Berechnung der freien Weglänge eines Elektrons im Gitter unter Temperatureinfluß

Die Berechnung der freien Weglänge eines Elektrons geschieht quantentheoretisch genau so wie die theoretische Bestimmung der Leitfähigkeit eines Metalls[11]). Diese kann so durchgeführt werden, daß, von der Abweichung der Elektronenverteilung in einem Gitter ausgehend, die gerade ins elektrische Feld gebracht wird, eine Wechselwirkung zwischen dem Elektron und den Gitterwellen berechnet wird, mit Rücksicht darauf, daß erstens der Energieaustausch zwischen beiden innerhalb einer Kugelfläche von

$$E\,(K_x, K_y, K_z) = \zeta$$

geschieht, zweitens die Wahrscheinlichkeit dafür aus der Diracschen Elektronentheorie abgeleitet wird, und drittens die anfängliche Elektronenverteilung sich als eine Fermische erweist. Schließlich führt die Definitionsformel der freien Weglänge:

$$l = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad} E \cdot \tau \qquad (5)$$

nach einer Rechnung zu

$$l = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar C^2}{\Omega M} K^2 \left(\frac{dE}{dK}\right)^2 \left(\frac{x\Theta}{\hbar}\right)^6 \frac{1}{\displaystyle\int_0^{\omega_{max}} \frac{d\omega \cdot \omega^4}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1\right)\left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}\right)}}, \qquad (6)$$

wobei $x\Theta = \hbar\omega$, $\omega =$ die Frequenz der Gitterwelle, $\Theta =$ Debyesche Temperatur,

$$\frac{4}{3}\pi q_m^3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega},$$

$\Omega =$ das Volumen eines Gitteratoms, das dem Reziproken der in 1 cm³ enthaltenen Atomzahl entspricht, $K =$ die Wellenzahl des Elektrons, $E = \zeta =$ die Energie des Elektrons, die in Abhängigkeit von der Wellenzahl bestimmt werden soll, $C =$ kinetische Energie des Elektrons.

Die kinetische Energie des Elektrons C berechnet sich mittels der Schrödingerschen Wellengleichung zu

$$C = 3\frac{\hbar^2}{2m}\int \left[\frac{\partial u}{\partial s}\right]^2 d\tau, \qquad (7)$$

wenn

$$u_n = \sum\sum_{j=1}^{3} e_{qj}\left(A_{qj} e^{-i(\omega_{qj}t - qn)} + A_{qj}^{*} e^{i(\omega_{qj}t - qn)}\right)$$

angenommen wird, das die Verrückung des Gitterpunktes aus der Ruhelage n bedeutet.

7) Vgl. auch U. Dehlinger, Zeitschr. f. Phys. **105**, 21, 1937.

8) Diese soll bei der mathematischen Behandlung des Mutationsproblems unbedingt in Betracht gezogen werden (siehe Diskussion).

9) Vorausgesetzt, daß N, A und B von t und γ unabhängig sind.

10) Zum Beispiel bei den biologischen Objekten.

11) Siehe zum Beispiel A. Sommerfeld und H. Bethe, Handbuch der Physik **24** (2. Auflage), 333, 1933; auch I. Supek, Zeitschr. f. Phys. **117**, 125, 1940.

3. Trefferformel bei Wärmeanwendung

Die biologische Schädigungskurve läßt sich durch die sog. Trefferformel:

$$Z = Z_0\left(1 - e^{-\alpha D}\left(1 + \alpha D + \frac{(\alpha D)^2}{2!} + \cdots + \frac{(\alpha D)^{n-1}}{(n-1)!}\right)\right) \tag{8}$$

darstellen, wo Z = geschädigte Zellenzahl, Z_0 = im Anfang vorhandene Zellenzahl, α = verallgemeinerter Absorptionskoeffizient (Trefferwahrscheinlichkeit), D = applizierte Dosis, n = die Trefferzahl.

Berücksichtigt man die Figur in der Einleitung, so erhält man nach Anwendung von Wärme ($T°$) während der Zeit t:

$$\left.\begin{aligned} Z &= Z_0(1-\gamma)\left(1 - e^{-\alpha_1 D}\left(1 + \alpha_1 D + \frac{(\alpha_1 D)^2}{2!} + \cdots + \frac{(\alpha_1 D)^{m-1}}{(m-1)!}\right)\right) \\ &+ Z_0\gamma\left(1 - e^{-\alpha_2 D}\left(1 + \alpha_2 D + \frac{(\alpha_2 D)^2}{2!} + \cdots + \frac{(\alpha_2 D)^{m'-1}}{(m'-1)!}\right)\right), \quad m' \neq m. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

α_1 bezieht sich auf die unangeregten Atome, bevor erwärmt wird, es ist unabhängig von der Zeit; α_2 bezieht sich auf die angeregten, $\alpha_1 \neq \alpha_2$.

α_2 ist offenbar eine Funktion der Temperatur, sie kann so abgeleitet werden, daß der Einfluß der Gitterelektronen, die durch Temperaturveränderung angeregt sind, zu dem der Elektronen durch Strahlung additiv ist. Daraus ergibt sich leicht

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= N_0 v_1 \frac{a+R}{a} \\ \alpha_2 &= (N_0 + N\gamma) v_2 \left[\frac{(N_0 a + N\gamma l) + (R + l)(N_0 + N\gamma)}{N_0 a + N\gamma l}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Es bedeuten: R = die Reichweite der Elektronen durch Strahlung, a = freie Weglänge der Strahlungselektronen, l = diejenige der Gitterelektronen, N_0 = die Elektronenzahl, die von der Strahlung herrührt, $N_0 v_1$, $(N_0 + N\gamma) v_2$ = Bruchteil der absorbierten Energie, der zur Schädigung der Zellen führt, $N\gamma$ = Anzahl der durch Wärme angeregten Elektronen.

4. Diskussion

Unter der Voraussetzung, daß eine Mutation oder eine Schädigung der Zelle sich wie ein Umklappvorgang im Kristall verhält, vergleicht man die Werte von γ für $T = 308°$ und $T = 293°$; man kann leicht sehen, daß $\frac{1-\gamma_{35° C}}{1-\gamma_{20° C}} = 0{,}853$, oder $\frac{\gamma_{35° C}}{\gamma_{20° C}} = 1{,}25$, wenn man in der Gleichung (3) $B = 3000$ kal/mol[12]), $N = 10^{16}$, $A = 3 \cdot 10^{10}$, $t = -\log \frac{1}{2}/NAe^{-B/RT}$ einsetzt. Dieses Verhältnis besagt nun, daß durch bloße Temperatursteigerung von 20° C, die für die Zellen offenbar optimale Temperatur, auf 35° C sich schon eine Ausbildung einer Schädigung von etwa 25 Proz. bemerkbar macht, so daß man beim Temperaturversuch mindestens diesen Betrag vom Endresultat nach der Bestrahlung abziehen muß, damit der Temperatureffekt sich von demjenigen der Betrahlung leicht unterscheiden läßt. Zur Ausschaltung des Temperatureffektes genügt dies aber noch nicht, da die angeregten Atome mit den Gitterwellen mannigfaltig in Wechselwirkung treten können. Zum Beispiel zeigte sich bei einem Versuch[13]), in dem die Bakterien in einem Suspensoid mit Po-α-Partikelchen beschossen wurden, kein Einfluß der Temperatur zwischen etwa 5° und 35° C. Der Einfluß der freien Weglänge des Elektrons muß nunmehr näher betrachtet werden. Dafür muß sie zuerst zahlenmäßig berechnet werden, damit man weiß, in welcher Beziehung sie zur Reichweite oder der freien Weglänge des Elektrons durch Strahlung steht. Unter Berücksichtigung der Beziehung $E = c\hbar k$ erhält man aus Gleichung (6) sofort:

$$l = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \Omega M \left(\frac{c}{C}\right)^2 \hbar \left(\frac{E}{c\hbar}\right)^2 \left(\frac{x\Theta}{\hbar}\right)^6 f(\omega_{max}), \tag{11}$$

wobei

$$f(\omega_{max}) = \left[\int_0^{\omega_{max}} \frac{d\omega \cdot \omega^4}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1\right)\left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}\right)}\right]^{-1}$$

12) Diese Energie entspricht etwa der Größenordnung der Gitterenergie, auch der Bindungsenergie der benachbarten Moleküle bzw. Atome des Chromosoms. Hinsichtlich der Ableitung der übrigen Konstanten vgl. auch U. Dehlinger, l. c.

13) F. Hěrcik, Strahlenther. **49**, 703, 1934.

Setzt man nun in Gleichung (11) $\Omega = \frac{10^3}{6{,}6 \cdot 10^{23}}$, $M = 9 \cdot 10^{-28}$ g, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm, C[14]) = die kinetische Energie des Leitungselektrons $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ erg, $h = 10^{-27}$ erg/grad,

$$E^{15)} = \zeta \sim 2{,}21 \cdot 10^{-9} \text{ erg}$$

ein, und nimmt man an, daß für $h\omega > kT$

$$\left(\frac{x\Theta}{h}\right)^6 f(\omega_{\max}) \to 5 \cdot \left(\frac{x\Theta}{h}\right),$$

und daß ferner zur Bestimmung der Gitterenergie die folgende Debyesche Formel dienen wird, die die Streuintensität des Gitters unter Temperatureinfluß darstellt:

$$J = e^{-2M} J_0 + N(I - e^{-2M}) \quad (12)^{16)},$$

wobei J_0 = die gesamte Intensität, die von völlig ruhenden Atomen des idealen regelmäßigen Gitters in der Richtung 2ϑ gefunden werden würde. Wenn sie sich dem maximalen Wert nähert, wird sie gemäß dem Laueschen Interferenzansatz N^2 proportional, N = die Gesamtzahl der Atome, und

$$M = \frac{24\pi^2 h^2 \sin\vartheta}{mK\Theta\ \lambda^2}\left(\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x}\right),$$

$$x = \frac{\Theta}{T}, \quad \frac{\Phi(x)}{x} = \frac{1}{x^2}\int_0^x \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1},$$

dann ergibt sich einfach $l = 2{,}44 \cdot 10^{-7}$ cm.

Diese freie Weglänge des Elektrons entspricht etwa 20—30 Atomabständen. Wenn eine Mutation als reiner Umklappvorgang im Kristall interpretiert wird, entspricht diese Länge gerade einer identischen Wiederholung[17]) innerhalb eines Gens, müßte man also annehmen, daß ein etwaiger Temperatureinfluß in der Lage wäre, eine spontane Mutation hervorzurufen (vgl. Tabelle I).

Tabelle I

Einfluß der Temperatur (innerhalb normaler physiologischer Grenzen) auf den Prozentsatz spontaner geschlechtsgebundener Mutationen bei Drosophila melanogaster (nach (Timoféeff-Ressovsky)[18])

Temperatur	Zahl der Gameten	Zahl der Mutationen	Prozentsatz der Mutationen
P-♂♂ in 14° C	10417	9	0,086 ± 0,029
P-♂♂ in 22° C	7841	15	0,191 ± 0,051
P-♂♂ in 28° C	8936	31	0,347 ± 0,063

Bisher liegt bei den Mutationsversuchen (spontane) eine Temperaturabhängigkeit[19]) nach Tabelle I vor, während, wie schon oben erwähnt, rechnerisch schon bei einer Temperatursteigerung von 20° C auf 35° C etwa 25 Proz. an Mutationen zustande kommen, was in der Tat sehr hoch erscheint. Dieser Widerspruch zwischen den experimentellen und theoretischen Ergebnissen klärt sich auf, wenn man in Gleichung (2) die sog. Umkehrfunktion, die dort vernachlässigt worden ist, von vornherein in Ansatz bringt: Nach Einführung dieser Größe geht die Gleichung (2) in

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = (1 - \gamma) N A e^{-\frac{B}{RT}}\left(1 - e^{-\frac{\partial F}{\partial \gamma}\frac{1}{RT}}\right) \quad (13)$$

über, wobei F = die freie Energie eines Mol. Man kann nunmehr die Gleichung (13) in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes abschätzen, ohne an Allgemeinheit zu verlieren. Somit geht Gleichung (13) über in

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = (1 - \gamma) N A e^{-\frac{B}{RT}} \cdot \frac{\partial F}{\partial \gamma} \frac{1}{RT}, \quad (14)$$

$\frac{\partial F}{\partial \gamma}\frac{1}{RT}$ läßt sich aus der allotropen Umwandlung von Metallen, z. B. Au—Cu[19]) zu etwa 0,05 ab-

14) Hinsichtlich des C kann man natürlich seine Größe aus der schon angegebenen Gleichung (7) abschätzen, da $\int \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)^2 d\tau$ dem Quadrat des reziproken Atomradius entspricht. Mit dem gewonnenen Wert stimmen die empirischen von Li, Na und K überein (vgl. A. Sommerfeld und H. Bethe, l. c.).

15) $E = \zeta$ wurde auch derselben Arbeit entnommen.

16) Zur Ableitung dieser Formel siehe zum Beispiel P. P. Ewald, Handbuch der Physik **23** (2. Auflage), 207, 1933; P. Debye, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **15**, 678, 1913; I. Waller, Uppsala Univ. Årskr. 1925; Zeitschr. f. Phys. **17**, 398, 1923; G. E. Jauncey, Phys. Rev. **56**, 644, 1939; G. G. Harvey, P. S. Williams und G. E. Jauncey, Phys. Rev. **46**, 365, 1934. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß der aus dieser Formel berechnete Wert (etwa $1{,}14 \cdot 10^{12}$ erg) in der Größenordnung mit der Gitterenergie von $16{,}56 \cdot 10^{12}$ erg bei LiF, die aus

$$U_0 = -\Phi_0 = N\left(\frac{Z^2 e^2 \alpha}{r_0} + \frac{C}{r^6} - B(r_0) - \frac{9}{4} h\nu_m\right)$$

berechnet worden ist — in Übereinstimmung mit dem Experiment —, übereinstimmt (vgl. M. Born und M. Göppert-Mayer, Handbuch der Physik **24** [2. Auflage], 623, 1933). Infolgedessen bestimmt sich ω einfach zu $2{,}72 \cdot 10^{16}$.

17) Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß durch Röntgenstrahlen ungefähr 3 Proz. geschlechtsgebundener Mutationen pro 1000 r erzeugt werden. Vgl. zum Beispiel N. W. Timoféeff-Ressovsky, K. G. Zimmer und M. Delbrück, Göttinger Nachr. 1935; U. Dehlinger, l. c.

18) N. W. Timoféeff-Ressovsky und K. G. Zimmer, Strahlenther. **66**, 684, 1939.

19) U. Dehlinger, l. c.

schätzen, so daß im allgemeinen $\frac{\partial F}{\partial \gamma} \frac{1}{RT} \ll 1$ zu erwarten ist. Setzt man nun dieselbe Zahl 0,05 in Gleichung (14) ein und löst man sie, wie vorher, so ergibt sich $\frac{\gamma_{30^\circ C}}{\gamma_{0^\circ C}} = 1{,}0018$, also 0,18 Proz., was mit dem Experiment (Tabelle I) gut übereinstimmt. Die Umkehrfunktion bei der Bestrahlung unter Temperatureinfluß kann auch direkt aus der früher von mir an Hand der treffertheoretischen Erwägung berechneten Beziehung [20])

$$\text{Umkehrfunktion} = \frac{\sin n\pi}{\pi} \Gamma_x(1-n)\Gamma_x(n) \qquad (15)$$

entnommen werden, wobei

$$\Gamma_x(n) = \int_0^x e^{-x} x^{n-1} dx\,,$$

so daß Gleichung (14) in

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = (1-\gamma) N A e^{-\frac{B}{RT}} \prod_{n \leq N} \left(1 - \frac{\sin n\pi}{\pi} \Gamma_x(1-n)\Gamma_x(n)\right) \qquad (16)$$

modifiziert wird. Die Funktion

$$\prod_{n \leq N} \left(1 - \frac{\sin n\pi}{\pi} \Gamma_x(1-n)\Gamma_x(n)\right)$$

geht nach einfacher Rechnung in

$$\prod_{n \leq N} \left(1 - \left(\frac{\Gamma_x(n)}{\Gamma_\infty(n)}\right)^2\right)$$

über, die kleiner als $(1-(\frac{1}{2})^2)^N$ ist, und bei $N \to \infty$ gegen Null geht. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß eine Temperaturabhängigkeit bei der Bestrahlung im Einklang mit den Experimenten (vgl. Tabelle II) nicht vorzuliegen scheint.

Tabelle II

Erzeugung geschlechtsgebundener Mutation bei Drosophila melanogaster durch gleiche Röntgendosen bei verschiedener Temperatur während (und kurz vor) der Bestrahlung (nach Timoféeff-Ressovsky und Zimmer) [21])

Versuche		Temperatur °C	Zahl der Gameten	Zahl der Mutationen	Prozentsatz der Mutationen
1	3000 r	10	802	76	9,2 ± 1,0
		35	736	60	8,2 ± 1,0
2	2750 r	3	838	73	8,7 ± 1,0
		33	748	57	7,6 ± 1,0
3	2750 r	3	983	81	8,2 ± 0,8
		33	897	77	8,6 ± 0,9
4	1200 r	7	976	25	2,5 ± 0,5
		32	921	29	3,1 ± 0,6

Es ist auch interessant, zu bemerken, daß sich die oben errechnete freie Weglänge des Elektrons in anderer Weise ableiten läßt: Die unter dem Einfluß des elektrischen Feldes (eF) entstandene verschobene Elektronenverteilung erzeugt einen elektrischen Strom von

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{e^2 F}{\hbar} \int l \cos^2 \Theta_1 dO = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{e^2 F}{\hbar} \overline{l \cos^2 \Theta} \cdot O\,,$$

Diese Formel kann man auch für die Elektronenverteilung unter Temperatureinfluß ansetzen, wenn eF durch kT ersetzt wird, wobei $l =$ wie früher die freie Weglänge des Elektrons, $O =$ der Flächeninhalt der Grenzfläche, $\Theta_i =$ die Winkel zwischen grad E und den k_x, k_y, k_z-Achsen. Aus diesem elektrischen Strom berechnet sich die Elektronenzahl zu

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{kT}{\hbar} \overline{l \cos^2 \Theta_1} \cdot O \leq \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{kT}{\hbar} l \cdot O\,.$$

Da sie trotz ihrer Verschiebungen konstant bleibt, kann sie wieder der freien Elektronenzahl $\frac{2}{3(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar^2}$ grad $E \cdot O$ gleichgesetzt werden. Somit wird $l = \frac{1}{3} \frac{m}{\hbar^2}$ grad $E \cdot \frac{\hbar}{kT}$. Nimmt man $T = 373^\circ$ an, so wird $l = 6{,}58 \cdot 10^{-7}$ cm, da $\frac{m}{\hbar^2}$ grad $E = (\text{Atomradius})^{-1}$. Die wesentliche Auswertung der Gleichung (9) ist hier noch nicht eingehend durchgeführt worden, wird aber bald an anderer Stelle besprochen werden. Die Bestätigung dieser Formel bleibt ebenfalls weiteren Versuchen vorbehalten.

Zum Schluß danke ich der Alexander von Humboldt-Stiftung für Gewährung eines Stipendiums herzlich.

20) N. Koyenuma, Zeitschr. f. Phys. **114**, 669, 1939.

21) N. W. Timoféeff-Ressovsky und K. G. Zimmer, l. c.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität, den 14. April 1941.

(Eingegangen 17. April 1941)

Röhrenregler für Gleichspannungsanlagen

Von Werner Holzmüller

Zum Betrieb von Hochfrequenzgeneratoren, Oszillographen, Röntgenapparaten und elektronenoptischen Anlagen werden sehr häufig konstante Gleichspannungen verlangt. Handelt es sich um niedrige Spannungen und geringe Stromstärken, so werden Glimmstrecken bzw. Batterien diese Aufgabe erfüllen. Für Anlagen bis etwa 20000 Volt haben sich Maschinenaggregate, deren Erregung automatisch oder durch Handbetrieb eine Spannungsstabilisierung ermöglicht, bewährt. Für höhere Spannungen benutzt man Transformatoren mit Glühventilen und Kondensatoren bzw. Drosseln als Glättungselementen. Auch diese lassen sich primär- bzw. sekundärseitig zur Ausgleichung unerwünschter Spannungsschwankungen steuern. Als trägheitslose Steuerorgane eignen sich Elektronenröhren und damit gekoppelte Verstärker.

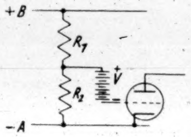

Fig. 1. Röhrenregler, Eingangsschaltung.

Wie in Schaltung (1) angedeutet, wird die zu regelnde Spannung U zwischen A und B durch einen Spannungsteiler R_1 R_2 unter Verwendung einer konstanten Spannungsquelle V (Anodenbatterie) dem Gitter einer Elektronenröhre zugeführt. Diese Anodenbatterie ist notwendig, da die Spannung zwischen Kathode und Gitter vorgegeben ist und nur wenige Volt beträgt. Handelt es sich um eine zu steuernde Spannungsschwankung ΔU zwischen A und B, dann wird ein Anteil

$$\Delta U_g = \Delta U \cdot R_2/(R_1 + R_2)$$

dem Gitter der ersten Röhre zugeführt. Da man mit der Kompensationsbatterie V im allgemeinen nicht über 100 Volt gehen wird und R_2 gegenüber R_1 bei hohen Spannungen U klein ist, wird der Wirkungsgrad der Anlage schlecht. Die Spannungsänderung der Kompensationsbatterie während des Betriebes und die Notwendigkeit der verhältnismäßig häufigen Erneuerung derselben sind weitere Nachteile dieser Anordnung. Wir haben nun versucht, einen Röhrenregler zu schaffen ohne Verwendung von Anodenbatterien bei gleichzeitiger Verbesserung des Wirkungsgrades.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Benutzung von Schaltelementen K_1 und K_2 konstanter Stromdurchlässigkeit in einer Brückenschaltung (Fig. 2)[1]. Setzen wir ideal arbeitende Stromtore K_1 und K_2 voraus, dann wird wegen des

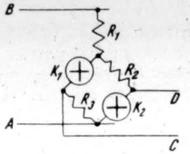

Fig. 2. Brückenschaltung mit Schaltelementen konstanter Stromdurchlässigkeit.

Kirchhoffschen Gesetztes der Strom durch R_1, R_2 und R_3 konstant sein und damit auch der Spannungsabfall an diesen Widerständen. Alle Spannungsschwankungen zwischen A und B werden unverändert zwischen den Punkten C und D auftreten und lassen sich der ersten Röhre des folgenden Verstärkers zuführen. Durch geeignete Wahl von R_1, R_2 und R_3 läßt sich zwischen C und D jede beliebige Spannung einstellen. Man wird diese Widerstände so wählen, daß beim Sollwert der Spannung U die erste Röhre des Verstärkers in der Mitte der Kennlinie arbeitet. Ist die zu regelnde Spannung nicht zu hoch und erlaubt diese eine stärkere Belastung, dann kann man K_1 und K_2 durch zwei Eisenwasserstoffwiderstände darstellen. In diesem Fall bedingt die Brücke jedoch eine Belastung der Stromquelle von über 100 mA. Wesentlich günstiger gestaltet sich die Verwendung von Elektronenröhren als Schaltelemente konstanter Stromdurchlässigkeit. Man kann mit Dioden auskommen, wenn mit Sättigungsstrom gearbeitet wird. Bei Mehrgitterröhren wird in die Kathodenableitung jeweils ein Widerstand R_4 geschaltet, der eine geeignete negative Gittervorspannung erzeugt (Fig. 3). Bei einer Spannungsschwankung ΔU und einer sehr kleinen Stromänderung δi_1 (durch Röhre 1 und R_3) bzw. δi_2 (durch Röhre 2 und R_2) ergibt sich am Punkt E eine Spannungsänderung:

$$\Delta U_E = \Delta U - R_1 (\delta i_1 + \delta i_2). \qquad (1)$$

1) Die Verwendung von Schaltungselementen nichtohmscher Charakteristik in der Wheatstoneschen Brücke ist bereits von anderer Seite vorgeschlagen worden (DRP. 413736 und E. Weise, Zeitschr. f. techn. Phys. **18**, 467, 1937). Es werden hier Wolframdrahtlampen und Halbleiterwiderstände benutzt u. a. mit dem Ziele, an der Brückendiagonale möglichst konstante Spannungen zu erhalten. Es ist dies das Gegenteil unserer Anordnung, da wir keine konstanten Gleichspannungen, wohl aber die vorkommenden Spannungsschwankungen für Meß- und Steuerzwecke an der Diagonale der Brücke erhalten.

Besitzen die Röhren einen Durchgriff D und eine Steilheit S, so findet sich für $R_2 = R_3$

$$\delta i = \Delta U_E \cdot D \cdot S - \delta i \cdot R_2 \cdot S \cdot D - \delta i \cdot R_4 \cdot S.$$

Hierbei ist $\delta i = \delta i_1 = \delta i_2$.

Unter Beachtung von Gleichung (1) ergibt sich:

$$\delta i = \frac{\Delta U \cdot D \cdot S}{1 + 2 R_1 \cdot D \cdot S + R_2 \cdot S \cdot D + R_4 S}. \quad (2)$$

Zwischen den Punkten CD findet man dann eine Spannungsänderung:

$$\Delta U_{CD} = \Delta U - \frac{2 \Delta U \cdot D \cdot S (R_1 + R_2)}{1 + 2 R_1 \cdot D \cdot S + R_2 \cdot S \cdot D + R_4 S}. \quad (3)$$

Der Wirkungsgrad der Anordnung ist besonders günstig, wenn $\Delta U_{CD} \approx \Delta U$. Gleichung (3) sagt

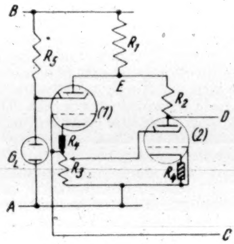

Abb. 3. Kompensationsbrücke mit Elektronenröhren.

uns, daß diese Forderung bei Röhren mit kleinstem Durchgriff, langer Kennlinie, also stark negativem Gitterpotential und deshalb großem R_4 am besten erfüllt ist. Wir verwendeten deshalb Schirmgitterröhren, die sich durch sehr kleinen Durchgriff auszeichnen. Um eine möglichst konstante Schirmgitterspannung zu erhalten, wurde diese für die Röhre 2 am Widerstand R_3 abgegriffen, für die Röhre 1 jedoch durch Reihenschaltung einer Glimmröhre mit hohem Zündpotential und einem Widerstand R_5 erzeugt.

Setzen wir beispielsweise $U = 20000$ Volt, $\Delta U = 10$ Volt, $S = 2 \cdot 10^{-3}$ Amp/V., $R_1 = 2 \cdot 10^6 \Omega$, $R_2 = 4 \cdot 10^4 \Omega$, $R_4 = 4 \cdot 10^3 \Omega$ und einen wirksamen Durchgriff $D = 10^{-3}$, so ergibt sich zwischen den Punkten CD eine Spannungsänderung von 5,2 V. Beträgt die zu regelnde Spannung nur 2000 V und $R_1 = 2 \cdot 10^5 \Omega$, so tritt zwischen CD eine Spannungsänderung von 9,03 V auf, also über 90 Proz. der Spannungsänderung an den Punkten A und B. Wir verwenden diese Brückenschaltung zur Steuerung einer 1000-V-Maschine zum Betrieb eines Hochfrequenzgenerators und erhielten eine Spannungskonstanz mit ± 1 V Schwankung.

Darüber hinaus eignet sich diese Schaltung nach entsprechender Eichung gut für verschiedene Meßzwecke. Da sie trägheitslos arbeitet, kommt sie z. B. zur Messung der Welligkeit von Gleichstromanlagen in Frage. Man kann die Punkte CD direkt mit den Platten eines Kathodenstrahloszillographen verbinden oder durch Ankoppeln an einen Verstärker ein empfindliches Röhrenvoltmeter zur Messung von Spannungsschwankungen erhalten.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Eingegangen 15. Juni 1941.)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min.

Die Zahlen der Spalte 2 geben an, um wieviel in 10^{-9} des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1000,000000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

1	2	1	2
Tag	1941 Juni	Tag	1941 Juni
1.	—	16.	−10
2.	—	17.	−0
3.	−16	18.	−5
4.	−17	19.	−4
5.	−19	20.	—[1]
6.	−22	21.	—[1]
7.	−31	22.	—
8.	—	23.	—[1]
9.	−30	24.	—[1]
10.	−28	25.	−19
11.	−26	26.	−11
12.	—[1]	27.	−11
13.	−30	28.	−5
14.	−2	29.	—
15.	—	30.	−16

[1]) Aussendung infolge Leitungsstörung ausgefallen.

Berlin-Charlottenburg, den 7. Juli 1941,

Physikalisch-Technische Reichsanstalt.
Abteilung II.
Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger.

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

S. P. Chromow, Einführung in die synoptische Wetteranalyse. Unter Mitwirkung von N. Konček, deutsch bearbeitet von G. Swoboda. XII und 532 Seiten. Mit 250 Abbildungen, 2 Tafeln. Wien 1940. Springer-Verlag. Preis geh. RM 48,—, geb. RM 49,80.

Ein großangelegtes Werk über die Wettervorhersage gab es nicht, denn das 1926 von Defant geschriebene Buch kann den gesteigerten Ansprüchen nicht mehr gerecht werden. Deshalb ist die vorliegende sehr gründliche Überarbeitung und Erweiterung des russischen Buches sehr zu begrüßen. Behandelt werden die Fragen vom zentralen Standpunkt der norwegischen Polarfronttheorie aus, einer Analysenmethode, die im Deutschen Reichswetterdienst vorgeschrieben ist. Es gruppiert sich alles um die Begriffe Luftmasse, Front und deren Analyse. Die Analyse der Bodenwetterkarte wird ganz klar in den Vordergrund gestellt. Sie besteht in einer Prüfung der Eigenschaften und der Bewegungen der troposphärischen Luftmassen, der Grenzflächen zwischen ihnen und der Wellen- und Wirbelstörungen, welche durch die Wechselwirkung der Luftmassen beiderseits der Front entstehen. Träger des „Wetters" sind die Fronten. Den Physiker interessiert die Anwendung der Thermodynamik und er findet viele lehrreiche Beispiele dafür (Adiabatenpapiere, labile und stabile Schichtungen, Konvektion und Wolkenbildung, Kondensation und Sublimation u. a.).

Zur Einführung in die tieferen Zusammenhänge des Wettergeschehens, vom Standpunkte des Synoptikers aus, kann kein besseres Buch empfohlen werden. Penndorf

L. Harang, Das Polarlicht und die Probleme der höchsten Atmosphärenschichten. Gr.-8°, VIII und 120 S. Mit 72 Fig. (Probleme der kosmischen Physik Bd. XX.) Leipzig 1940. Akad. Verlagsgesellschaft. Geb. RM 11,80.

Die Monographie gibt einen trotz des geringen Umfangs recht inhaltsreichen Überblick über die Erforschung der Nordlichterscheinungen und der Ionosphäre und der Folgerungen, die sich daraus für die höchsten Atmosphärenschichten ergeben. Der Verfasser, Leiter des Nordlichtobservatoriums in Tromsø und damit besonders für diese Gebiete zuständig, hat es mit großem Geschick verstanden, aus der großen Fülle von Ergebnissen das Wesentliche herauszugreifen und klar und übersichtlich darzustellen; die Beobachtungstatsachen stehen dabei im Vordergrund.

Der größere Teil des Werkes befaßt sich mit den Nordlichterscheinungen und behandelt unter anderem die Nordlichtformen, die geographische Ausbreitung und die Statistik der Höhenverteilung der Nordlichter, die Methoden zur Höhenmessung, das Nordlichtspektrum und seine Deutung. Verhältnismäßig ausführlich werden die Theorien von Birkeland und von Störmer über den Zusammenhang von Nordlicht und Magnetfeld der Erde sowie die Vorstellungen über die Natur der nordlichterregenden Korpuskeln besprochen. Ferner wird auf die Zusammensetzung, die Temperatur, den Druck, auf Ebbe und Flut der hohen Atmosphärenschichten in Zusammenhang mit den Nordlichterscheinungen, mit den leuchtenden Nachtwolken und dem Nachthimmelslicht eingegangen.

Im zweiten Teil, der der Ionosphäre gewidmet ist, werden zunächst die wichtigsten theoretischen Ergebnisse über die Ausbreitung von Radiowellen in einem ionisierten Gas und ihre Beeinflussung durch ein Magnetfeld zusammengestellt. Des weiteren werden der Nachweis der ionisierten Schichten, ihre tägliche und jährliche Variation, die Störungen der Ionosphäre, die Änderungen der Ionisation während einer Sonnenfleckenperiode, die Theorie der Schichtenbildung und die Kurzwellenstörungen behandelt.

Die schönen Abbildungen und die vorzügliche Ausstattung seien neben dem Literaturverzeichnis und den ausführlichen Registern besonders erwähnt. Jedem, der sich an Hand dieses Buches in die behandelten Gebiete schnell und gründlich einarbeiten will, wird es gute Dienste leisten.

J. Meixner

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Dr. Felix Lettowsky für Mathematische Physik.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Dr. Ludwig Anschütz zum ord. Professor für organische Chemie ebendaselbst, der Dozent Dr. Ludwig Holzer in Wien zum planmäßigen a. o. Professor für Mathematik an der Deutschen Technischen Hochschule Wien, Dr. Johannes Jensen zum a. o. Professor für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Hannover, Dr. Gottfried Köthe zum a. o. Professor für Mathematik an der Universität Gießen, der Dozent für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Wien, Dr. Moritz Nießner zum a. o. Professor daselbst, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Universität Greifswald Dr. Guido Hoheisel zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Köln.

Neuer Lehrauftrag: Der Observator an der Sternwarte Hamburg-Bergedorf Dr. Johannes Larink für sphärische Astronomie und geographische Ortsbestimmung an der Universität Hamburg.

Gestorben: Der frühere Direktor des astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam und ord. Professor der Astronomie an der Universität Berlin, Dr. Hans Ludendorff (26. Juni), der ord. Professor der Mathematik an der Universität Greifswald Dr. Karl Reinhardt, der Dozent für mechanische und angewandte Mathematik an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr.-Ing. Josef Lannertz.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany